Э. МЕЙСОН

Т. СПЕРЛИНГ

ВИРИАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ

THE INTERNATIONAL ENCYCLOPEDIA
OF PHYSICAL CHEMISTRY
AND CHEMICAL PHYSICS

TOPIC 10. THE FLUID STATE
EDITOR: J. S. ROWLINSON

VOLUME 2

THE VIRIAL EQUATION OF STATE

by E. A. MASON
and T. H. SPURLING

Э. МЕЙСОН,
Т. СПЕРЛИНГ

ВИРИАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ

Перевод с английского
А. Д. КОЗЛОВА

Под редакцией
проф. В. В. СЫЧЕВА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
МОСКВА 1972

УДК 536.75

Уникальная монография, выпущенная в соответствии с планом Международной комиссии по термодинамике и термохимии, написана виднейшими специалистами. Она включена в том 10 «Международной энциклопедии по физической химии и химической физике».

В книге рассмотрены теория вириального уравнения состояния и примеры его использования. Изложены вопросы формальной механико-статистической теории, а также результаты экспериментов, на основании которых можно рассчитывать вириальные коэффициенты. Подробный обзор экспериментальных исследований p—v—T-свойств чистых веществ и смесей публикуется в мировой литературе впервые.

Книга представляет большой интерес для инженеров и научных работников, занимающихся исследованием теплофизических свойств веществ.

Редакция литературы по новой технике

Инд. 3-3-2 / 146-1972

Э. МЕЙСОН, Т. СПЕРЛИНГ

Вириальное уравнение состояния

Редактор *В. Н. Шеманина* Художник *В. Е. Карпов*
Художественный редактор *В. М. Варлашин*
Технический редактор *З. И. Резник* Корректор *Л. Д. Панова*

Сдано в набор 20/I 1972 г. Подписано к печати 9/VI 1972 г. Бумага кн. журн. 60×90¹/₁₆=8,75 бум. л. 17,5 печ. л. Уч.-изд. л. 19,08. Изд. № 20/6548 Цена 2 р. 11 к. Зак. № 42.
Издательство «Мир» Москва, 1-й Рижский пер., 2

Ленинградская типография № 8 Главполиграфпрома Комитета по печати при Совете Министров СССР
Ленинград, Прачечный пер., 6

ПРЕДИСЛОВИЕ К РУССКОМУ ИЗДАНИЮ

Книга «Вириальное уравнение состояния», представляющая собой часть 2 тома 10 «Международной энциклопедии по физической химии и химической физике», написана крупнейшими специалистами, работающими в этой области.

К настоящему времени в нашей стране опубликовано ограниченное число монографий, посвященных теории вириального уравнения состояния и его практическому использованию. Это монографии М. П. Вукаловича и И. И. Новикова «Уравнения состояния реальных газов» (1948 г.), которая базируется в основном на материале довоенного периода, а также Т. Хилла «Статистическая механика» (1960 г.) и Гиршфельдера, Кертиса и Бёрда «Молекулярная теория жидкостей и газов» (1961 г.). Указанные монографии, в особенности последняя, охватывают большое число методов и рекомендаций по практическим расчетам теплофизических свойств веществ, однако включают результаты, полученные еще до 1954 г. Если принять во внимание, что практические методы вириального уравнения состояния особенно бурно развивались за последние 10—15 лет, а выпускаемая книга включает результаты работ, выполненных до 1967 г., то актуальность ее издания становится очевидной.

Публикуемую монографию по содержанию материала можно разделить на три части. В первой части излагается формальная механико-статистическая теория, устанавливающая связь между макроскопическим характером вириальных коэффициентов и микроскопической природой межмолекулярных сил. В этой главе рассматриваются теорема вириала в классической и квантовой механике; уравнение состояния на основе классической и квантовой теорий и как проблема теории химической ассоциации; вириальные коэффициенты в квазиклассическом приближении при высоких и низких температурах; вириальные коэффициенты с учетом аддитивных и неаддитивных межмолекулярных сил, внутренних степеней свободы, квантовых эффектов; вириальные коэффициенты для чистых веществ и смесей газов.

Во второй части приводится обзор существующих методов экспериментального определения величин, на основании которых могут быть получены значения вириальных коэффициентов. Это не только p—v—T-измерения в широком интервале параметров состояния и получивший распространение за границей метод Барнетта (метод последовательного расширения), но и такие малоизвестные методы, как метод ЯМР, метод динамического расширения, методы смешения, оптический метод и т. д. Обзор экспериментальных методов, до сих пор отсутствовавший в мировой литературе, будет полезен широкому кругу читателей, занимающихся проблемами теплофизических свойств веществ. Большую ценность имеет также обширная библиография экспериментальных работ, выполненных за рубежом с 1920 по 1967 г. для двухсот чистых веществ и почти двухсот смесей. Такой подробный обзор публикуется в литературе впервые.

Третья часть, наибольшая по объему, посвящена развитию модельных представлений о потенциале межмолекулярного взаимодействия. Конкретно рассмотрены следующие модели: жесткие сферы и кубы, точечные центры отталкивания, потенциалы треугольной и трапецеидальной формы, прямоугольная потенциальная яма, потенциалы Сюзерленда и Леннарда-Джонса, несферические жесткие тела и суперпозиция некоторых потенциалов. Далее даются рекомендации по использованию конкретных модельных потенциалов для расчета интегралов столкновений применительно к транспортным свойствам. И наконец, излагаются методы построения потенциалов для смесей и последующие расчеты их термодинамических и транспортных свойств.

Таким образом, в публикуемой монографии на высоком научном уровне рассмотрены проблемы и методы вириального уравнения состояния и его практического использования. Выражая мнение самих авторов, можно сделать вывод, что указанное уравнение является, с одной стороны, необходимым инструментом для получения информации о межмолекулярных силах, а с другой стороны, основой для расчета термодинамических свойств. Именно поэтому книга представляет интерес как для физиков, так и для инженеров, которым, кроме того, несомненно, будет полезен фундаментальный обзор экспериментальных работ.

Проф. В. В. Сычев

ГЛАВА 1 ВВЕДЕНИЕ И ИСТОРИЧЕСКИЙ ОБЗОР

1.1. УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ

Как известно, уравнение состояния устанавливает функциональную связь между температурой, давлением, объемом и числом молей газа в состоянии равновесия. Эта связь может выражаться не только в форме уравнения, но также графически или в виде таблиц, которые часто используются, особенно для практических целей. Самым простым и известным уравнением состояния является уравнение состояния идеального газа

$$pv = RT, \qquad (1.1)$$

где $v = V/n$ — мольный объем, а R — универсальная газовая постоянная. Реальные газы не подчиняются этому простому уравнению, однако, насколько известно, в предельном состоянии (при очень низких плотностях и отсутствии химических реакций) по своему поведению они не отличаются от идеального газа. Этот важный эмпирический факт положен в основу точного измерения абсолютной температуры и, кроме того, используется при определении молекулярного веса. Понятие идеального газа очень важно; оно было детально рассмотрено в предыдущей части тома 10 энциклопедии [1].

Для описания p—v—T-свойств реальных газов предложено и даже предлагается в настоящее время много модификаций уравнения состояния идеального газа. Общий обзор эмпирических и полуэмпирических уравнений состояния приводится в следующей части тома 10 [2]. В настоящей работе из всех уравнений состояния будет рассматриваться только уравнение состояния в вириальной форме. Это уравнение выражает отклонения от уравнения состояния идеального газа в виде бесконечного степенного ряда по плотности ρ

$$pv/RT = 1 + B\rho + C\rho^2 + D\rho^3 + \ldots, \qquad (1.2)$$

где $\rho = 1/v$, а B, C, D, ... — так называемые второй, третий, четвертый и т. д. вириальные коэффициенты соответственно. Вириальные коэффициенты зависят от температуры и природы рассматриваемого газа, но не зависят от плотности и давления.

Вириальное уравнение состояния может быть также представлено в виде степенного ряда по давлению

$$pv/RT = 1 + B'p + C'p^2 + D'p^3 + \dots \quad (1.3)$$

Этот ряд математически эквивалентен ряду по плотности, а коэффициенты обоих рядов однозначно связаны друг с другом следующими соотношениями (для нескольких первых членов):

$$B = RTB',$$

$$C = (RT)^2(C' + B'^2) \quad \text{или} \quad C' = (C - B^2)/(RT)^2,$$

$$D = (RT)^3(D' + 3B'C' + B'^3) \quad \text{или} \quad D' = (D - 3BC + 2B^3)/(RT)^3,$$

$$E = (RT)^4(E' + 4D'B' + 6C'B'^2 + 2C'^2 + B'^4) \quad \text{или}$$

$$E' = (E - 4DB - 2C^2 + 10CB^2 - 5B^4)/(RT)^4. \quad (1.4)$$

Связь между коэффициентами в общем виде установлена в работах [3, 4]. В настоящей работе в соответствии с общепринятой терминологией вириальными коэффициентами будут называться коэффициенты B, C, D, ... ряда (1.2), но *не коэффициенты* B', C', D', ... ряда (1.3).

Может показаться неоправданным то особое внимание, которое уделяется вириальному уравнению состояния. В самом деле, если подходить к нему только как к эмпирическому уравнению состояния, то оно не заслуживает такого внимания, так как в этом отношении имеет ряд недостатков. Например, сходимость ряда, как это следует из его формы, не очень хорошая, за исключением области относительно низкой плотности. Действительно, при высоких плотностях указанный ряд расходится, что подтверждается экспериментальными данными [5]. Кроме того, при высоких плотностях для удовлетворительного описания экспериментальных данных необходимо включить большое число членов ряда, а это означает, что нужно определять экспериментально большое число параметров (вириальных коэффициентов). Часто тот же набор экспериментальных p—v—T-данных можно описать с помощью других эмпирических уравнений с меньшим числом параметров.

Исключительная важность вириального уравнения состояния заключается в том, что это единственное из известных уравнений состояния, имеющее строгую теоретическую основу. Каждый вириальный коэффициент можно вполне определенно интерпретировать на основании молекулярных свойств. Так, второй вириальный коэффициент учитывает отклонения от уравнения состояния идеального газа, обусловленные взаимодействием двух молекул, третий — взаимодействием трех молекул и т. д. Таким образом, вириальное уравнение состояния позволяет объяснить

результаты макроскопического эксперимента с позиции межмолекулярных взаимодействий. И если бы не тот факт, что вириальные коэффициенты связывают макроскопические и микроскопические свойства, эксперименты по p—v—T-свойствам газов имели бы лишь ограниченное практическое значение. Кроме того, при применении механико-статистических теорий сжатых газов и жидкостей и фазовых переходов в той области параметров, где справедливо вириальное уравнение состояния, последнее может сыграть важную роль в отношении проверки предлагаемых теорий.

Другие уравнения состояния получены в большей или меньшей степени на эмпирической основе, поэтому их параметры связаны очень мало или совсем не связаны со свойствами молекул. Таким образом, экстраполяция по этим уравнениям весьма рискованна, ибо они надежно описывают только ту область параметров состояния, для которой имеются экспериментальные данные. Если экстраполяция необходима, то ее лучше осуществлять с помощью уравнения, имеющего теоретическую основу. (Это утверждение не следует рассматривать как разрешение на произвольную экстраполяцию для вириального уравнения. При любой экстраполяции необходимо соблюдать большую осторожность.) Однако основное достоинство вириального уравнения состояния заключается не в возможности более обоснованной экстраполяции, а в его теоретически аргументированной связи с межмолекулярными взаимодействиями, в частности с силами, действующими между молекулами. Как известно, многие макроскопические свойства вещества в большой степени зависят от межмолекулярных сил. Для некоторых из них, например транспортных свойств разреженных газов, вириальных коэффициентов и свойств простых кристаллов, функциональная связь между межмолекулярными силами и указанными свойствами вполне понятна. Это позволяет на основании экспериментально определенных свойств рассчитывать межмолекулярные силы, и, наоборот, зная последние, рассчитывать макроскопические свойства. Однако теория уравнения состояния и транспортных свойств сжатых газов, а также свойств жидкостей и твердых веществ сложной структуры находится на начальной стадии развития, и успех в этой области зависит от нашего знания природы межмолекулярных сил, основанного на экспериментальных данных по макроскопическим свойствам.

В заключение следует еще раз отметить, что основное достоинство вириального уравнения состояния состоит в его теоретически обоснованной связи с межмолекулярными силами. Можно считать, что именно эти силы взаимно связывают множество различных макроскопических свойств вещества. Таким образом, если межмолекулярные силы известны с достаточной

точностью, нет необходимости проводить измерения всех макроскопических свойств.

1.2. ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ В РАЗВИТИИ ТЕОРИИ ВИРИАЛЬНОГО УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ

Попытки усовершенствовать уравнение состояния на основе уравнения идеального газа продолжаются до сих пор. Вириальное уравнение состояния в виде степенного ряда по плотности представляет собой достаточно простую форму уравнения, а в математике и теоретической физике существует много примеров выражения неизвестной функции через степенной ряд. Возможно, поэтому уравнение состояния в вириальной форме впервые было предложено как эмпирическое, и только после этого оно получило строгое теоретическое обоснование. Уравнение состояния в виде бесконечного ряда [уравнение (1.2)] было предложено примерно в 1885 г. Тиссеном [7], который рассчитал значения коэффициентов B и C из $p—v—T$-измерений Реньо. Однако основное развитие вириальное уравнение получило в 1901 г. в работах Камерлинг-Оннеса [8], который представил уравнение в виде

$$pv = A + \frac{B''}{v} + \frac{C''}{v^2} + \frac{D''}{v^4} + \frac{E''}{v^6} + \frac{F''}{v^8} \tag{1.5}$$

и предложил называть коэффициенты этого уравнения *вириальными*. Если v в уравнении (1.5) — мольная величина, то коэффициент A должен быть одинаков для всех газов и пропорционален температуре T. Камерлинг-Оннес провел детальный анализ обширных измерений Амага, используя для этого уравнение (1.5). Кроме того, с помощью критических параметров он представил это уравнение в безразмерном виде и рассмотрел вириальные коэффициенты с точки зрения принципа соответственных состояний (современное состояние этого вопроса обсуждается в работе Гугенгейма [9]).

Следует отметить, что нечетные степени ряда $(1/v)$, за исключением первой степени, в уравнении (1.5) опущены. Это сделано с целью лучшего описания экспериментальных данных, а уравнение (1.5) — один из вариантов уравнений, рассмотренных Камерлинг-Оннесом. Теоретически же показано, что в вириальное уравнение должны быть включены все степени ряда.

Камерлинг-Оннес подчеркнул, что коэффициенты уравнения (1.5) не совпадают с соответствующими коэффициентами бесконечного ряда. Это важное обстоятельство часто не принимается во внимание. Имея в виду этот факт, Камерлинг-Оннес записал бесконечный ряд в виде

$$pv = A + \frac{B^{(\infty)}}{v} + \frac{C^{(\infty)}}{v^2} + \ldots + \frac{N^{(\infty)}}{v^n} \ldots \tag{1.6}$$

и предложил называть вириальными коэффициентами коэффициенты $B^{(\infty)}$, $C^{(\infty)}$ и т. д. Значения B'' и C'' могут приближаться к $B^{(\infty)}$ и $C^{(\infty)}$, однако коэффициенты D'', E'', F'' отличаются от соответствующих коэффициентов уравнения (1.6). Камерлинг-Оннес предложил называть высшие коэффициенты конечных полиномов *остаточными вириальными коэффициентами*, но, к сожалению, это предложение не было принято.

Величина A одинакова для уравнений (1.5) и (1.6) и, очевидно, равна RT, если v — мольный объем. Записав уравнение (1.6) в виде

$$pv = A\left(1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \ldots\right), \tag{1.7}$$

получим такое же уравнение, как (1.2), коэффициент B в котором называется вторым вириальным коэффициентом, C — третьим и т. д. Множитель A иногда называют первым вириальным коэффициентом, хотя Камерлинг-Оннес в своих работах избегал называть его вириальным коэффициентом. Возможно, он считал, что уравнение (1.6) основано на теореме вириала Клаузиуса [10], которая детально рассматривается в гл. 2. Согласно этой теореме, средняя во времени кинетическая энергия системы, состоящей из N частиц, равна величине, названной Клаузиусом *вириалом*[1] системы:

$$\sum_{i=1}^{N} \overline{\left(\frac{1}{2} m_i v_i^2\right)} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \overline{(\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i)}, \tag{1.8}$$

где $^1/_2 m_i v_i^2$ — кинетическая энергия i-й частицы; $\mathbf{r}_i$ — радиус-вектор i-й частицы; $\mathbf{F}_i$ — суммарная сила, действующая на i-ю частицу. Черта над выражениями в скобках означает усреднение во времени, а $-^1/_2 \sum_i \overline{(\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i)}$ называется *вириалом*. Если частицы представляют собой молекулы газа, то в состоянии равновесия выражение $\sum_i \overline{(^1/_2 m_i v_i^2)}$ приводится к $^3/_2 NkT = {^3/_2} nRT$, где k — постоянная Больцмана. Действующие силы могут быть разделены на внешние силы, обусловленные наличием стенок сосуда, и внутренние силы, действующие между молекулами. Вириал внешних сил может быть легко найден. Как будет показано в гл. 2, он равен $^3/_2 pV$; тогда теорема вириала приводится к виду

$$RT = pv - \frac{1}{3n} \sum_{i=1}^{N} \overline{(\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i)}, \tag{1.9}$$

где последний член относится только к межмолекулярным

[1] От латинского слова *vis* (сила).

силам. Если его представить в виде степенного ряда по плотности, то ведущим членом этого ряда при принятой системе обозначения будет $-RTB\rho$, где B — второй вириальный коэффициент. С этой точки зрения $RT=A$ нельзя рассматривать как первый вириальный коэффициент, так как он не выходит из вириала системы, и первым вириальным коэффициентом будет pv или pv/RT.

Тем не менее, когда уравнение состояния записано в виде (1.7), нельзя не назвать A вириальным коэффициентом. И он был назван так в 1912 г., когда Камерлинг-Оннес и Кеезом опубликовали большой обзор по уравнениям состояния [11]. Следует отметить, что если удельный объем v не является мольным объемом, то его размерность должна быть обоснована. Так, если удельный объем выражен в единицах Амага (объем, занимаемый газом при температуре 0° С и давлении 1 *атм*), то A будет содержать вклад от вириала межмолекулярных сил за счет неидеальности реального газа даже при 0° С и 1 *атм*. Именно поэтому Камерлинг-Оннес назвал A вириальным коэффициентом [8].

Теоретическое развитие вириального уравнения состояния было начато гораздо позже его применения для описания экспериментальных данных. Правда, это не относится к теории второго вириального коэффициента. Строгое теоретическое обоснование уравнения состояния представляло огромные трудности даже после того, как в 1927 г. Урселом [12] была математически обоснована форма разложения в виде степенного ряда. И только после работ Майера [13], выполненных в 1937 г., теория уравнения состояния получила свое развитие. Формальную теорию и в классической, и в квантовой механике теперь можно рассматривать как в основном законченную теорию, хотя все еще существуют трудности, связанные с точным численным расчетом высших вириальных коэффициентов. В отличие от общей теории вириального разложения теоретическое обоснование второго вириального коэффициента известно уже давно. Причиной является то, что это частный случай вириального разложения для низких плотностей, который можно было решить сравнительно просто. Несколько разных математических методов было использовано для развития теоретической интерпретации второго вириального коэффициента. Возможно, самым старым и простым из них является расчет давления при рассмотрении потока момента через воображаемую единицу площади поверхности в газе [14]. Второй вириальный коэффициент является тогда дополнительным членом, учитывающим двойное взаимодействие. Этот кинетический метод очень трудно применить к вычислению высших вириальных коэффициентов, исключая некоторые модели молекул, например жесткие сферы [15]. Более общие методы

основаны на теореме вириала и функциях распределения или на теории ансамблей с переходом к коррелятивным функциям или классическому фазовому интегралу. Во всяком случае, общее выражение для B было получено еще в 1908 г., когда Орнштейн дал первый вывод на основании теории ансамблей в диссертации, написанной в Лейдене [11].

К началу нашего столетия механико-статистическая теория и эксперимент были достаточно развиты для исследования межмолекулярных сил с помощью второго вириального коэффициента. Первая серьезная попытка в этом направлении была сделана Кеезомом [16] в 1912 г. К сожалению, второй вириальный коэффициент мало зависит от формы потенциала межмолекулярного взаимодействия, и, кроме того, теория межмолекулярных сил к 1912 г. была развита очень слабо. В связи с этим попытка Кеезома оказалась не такой успешной, как могло быть, если бы он уже в то время использовал более реальный потенциал. Современный период в развитии настоящего вопроса начался в 1924 г., когда Леннард-Джонс [17] предложил более близкий к действительности закон межмолекулярного взаимодействия. Используя достижения квантовой механики и особенно работы Лондона [18—20], Леннард-Джонс получил важные количественные результаты для описания межмолекулярного взаимодействия ряда простых газов [21, 22]. С тех пор были успешно разработаны многие частные вопросы, например учет квантовых эффектов, проделаны сложные вычисления, получены данные по транспортным свойствам газов и т. д., однако общее развитие проблемы продвинулось незначительно.

Интересно отметить, что разложение в степенной ряд по плотности было произведено почти одновременно как экспериментаторами, так и теоретиками. Но этому не следует придавать большого значения так же, как и форме уравнения, хотя коэффициенты каждого члена уравнения имеют простую и определенную физическую интерпретацию. Правда, вириальное уравнение состояния необходимо, как воздух, но, видимо, не из-за отражения глубокого физического смысла, а из-за пути решения всех проблем (когда все, что бы вы ни пробовали, не получилось, берите степенной ряд!). Это относится и к экспериментаторам, которые не могут получить эмпирически универсальное уравнение состояния в замкнутой форме, и к теоретикам, которые не могут вычислить вириал Клаузиуса или фазовый интеграл Гиббса. Вряд ли вызывает удивление тот факт, что коэффициенты двух разложений могут быть приравнены. С позиций пристрастной критики можно было бы не без основания утверждать, что вириальное уравнение состояния есть больше акт полной безнадежности, чем изящное выражение строгого физического закона. Тем не менее к настоящему времени с помощью вириального

уравнения получены наилучшие практические результаты и тем самым доказана полезность всех его применений, особенно для изучения межмолекулярных сил.

1.3. НАПРАВЛЕНИЕ НАСТОЯЩЕЙ РАБОТЫ

Изложение вопроса об уравнении состояния разделяется на три части. В первой части излагается формальная механико-статистическая теория, которая устанавливает связь между макроскопическим характером вириальных коэффициентов и микроскопическим характером межмолекулярных сил. Во второй части даются описание и анализ экспериментальных методов, используемых для определения вириальных коэффициентов. В третьей части обсуждается применение результатов теоретических и экспериментальных работ для различных моделей молекул с целью получения данных о межмолекулярных силах. Эти три части в основном и составляют содержание последующих глав.

Что касается формальной теории, то большинству специалистов ясно, как рассчитывать вириальные коэффициенты: классическим способом или с помощью квантовомеханической теории. С этой точки зрения теорию можно считать в основном законченной, допуская лишь незначительное уточнение некоторых ее вопросов. Это не значит, что не осталось нерешенных проблем, представляющих интерес. Например, очень важен вопрос о сходимости вириального разложения при высоких плотностях, особенно для теории конденсированного состояния, которая была развита Майером и другими исследователями [23, 24]. Однако этот вопрос, как и другие нерешенные проблемы, выходит за рамки настоящей работы, и теорию можно считать окончательной в той части, где речь идет о межмолекулярных силах. Поэтому в гл. 2 дается только обзор существующей теории и приводятся основные допущения и результаты. Более подробно останавливаться на теории вириального уравнения нецелесообразно, так как уже имеется ряд превосходных обзоров и монографий, посвященных этому вопросу [23—28].

В гл. 3 рассматриваются результаты экспериментальных работ. Общие экспериментальные методы определения вириальных коэффициентов широко известны, и последние работы ведутся в направлении совершенствования техники эксперимента, а не разработки новых методов. В гл. 3 приводится систематический обзор большого числа экспериментальных работ, которого нет в современной литературе.

И наконец, самая важная глава (гл. 4) посвящена изучению межмолекулярных сил с помощью вириального уравнения состояния и некоторых моделей молекул. С нашей точки зрения, вириальное уравнение состояния является необходимым инструментом, с помощью которого могут быть получены данные о межмолекулярных силах. Хотя и формальная теория и экспериментальные методы хорошо обоснованы и изучены, необходимо затрачивать огромные усилия на экспериментальные и вычислительные работы с целью получения даже небольших сведений о силах, действующих между молекулами. Но поскольку эти сведения служат основой для понимания многих явлений, затраченные усилия, безусловно, окупаются. Гл. 4, посвященная межмолекулярным силам и методам их определения, является основной и самой большой по объему.

1.4. ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Прежде чем приступить к детальному изучению вопроса, рассмотрим некоторые числовые величины, входящие в вириальное уравнение состояния, и отметим некоторые из этих общих характеристик. В качестве примера возьмем аргон при температуре 25° С. Пользуясь табл. 1.1, определим вклад в pv/RT от первых нескольких членов как для ряда по плотности (1.2), так и для ряда по давлению (1.3) при различных значениях давления. Вклады от оставшихся членов, взятые из экспериментальных значений pv/RT, указаны в скобках. Другие газы ведут себя подобным образом, хотя значения температур и давлений будут иными. Очевидно, что при низких давлениях сходимость обоих рядов одинаково хорошая, однако при высоких давлениях оба ряда плохо сходятся, если вообще сходимость существует. Обычно из интуитивных соображений следует, что вириальное уравнение состояния в действительности расходится при высоких плотностях, но природа расходимости и область сходимости окончательно еще не установлены ни теоретически, ни экспериментально. (Весьма обстоятельно этот вопрос рассмотрен в разд. 16 работы [24]). Упомянутые ранее простые случаи указывают на то, что сходимость вириальных рядов в любом случае является асимптотической и что все члены, которыми можно пренебрегать при низких плотностях, становятся существенными при высоких плотностях (очевидным примером могли бы служить члены, изменяющиеся как $e^{-\alpha v}$). Лишь недавно было дано математическое доказательство того, что вириальный ряд абсолютно сходится в области ограниченных размеров в соответствии с определенными условиями, налагаемыми на межмолекулярные силы [29]. Хотя точная область сходимости с математической точки зрения до сих пор не установлена, можно считать доказанным существование таких областей. Экспериментально установлено, что при температурах ниже критической вириальный ряд сходится вплоть до плотностей насыщенного пара

Таблица 1.1

Значения pv/RT для аргона при 25° С, вычисленные из рядов по плотности и по давлению [42]

p, *атм*	pv/RT	
	ряды по плотности	ряды по давлению
1	$1-0,00064+$ $+0,00000+\ldots(+0,00000)$	$1-0,00064+$ $+0,00000+\ldots(+0,00000)$
10	$1-0,00648+$ $+0,00020+\ldots(-0,00007)$	$1-0,00644+$ $+0,00015+\ldots(-0,00006)$
100	$1-0,06754+$ $+0,02127+\ldots(-0,00036)$	$1-0,06439+$ $+0,01519+\ldots(+0,00257)$
1000	$1-0,38404+$ $+0,68788+\ldots(+0,37272)$	$1-0,64387+$ $+1,51895+\ldots(-0,19852)$

и расходится при плотностях, соответствующих жидкой фазе. При температурах выше критической, согласно грубым оценкам, сходимость вириального ряда разложения начинает падать по крайней мере для практических целей при плотностях, примерно равных критической плотности или в 200—300 раз превышающих плотности идеального газа при нормальных условиях (0° С и 1 *атм*). Если рассматривается ряд, содержащий несколько первых членов, как это сделано в табл. 1.1, то область сходимости такого ряда ограничивается половиной критической плотности. Вопрос о количестве вириальных коэффициентов, необходимых для получения удовлетворительных результатов, частично изучался в работах [5, 9].

Сходимость вириального уравнения состояния должна также нарушаться при достаточно высоких температурах, когда происходит заметная ионизация. Потенциальная энергия между двумя ионами убывает как r^{-1}, и, как известно [29], второй вириальный коэффициент становится неопределенным (расходится) в случае, если потенциальная энергия убывает медленнее, чем r^{-3}. Вириальное уравнение также должно расходиться при высоких давлениях и плотностях, когда электронная структура молекул нарушается и полностью деформируется и предположение о существовании индивидуальных молекул теряет смысл.

Вопрос о сходимости вириального ряда весьма важен как с теоретической, так и с практической точки зрения, что вполне оправдывает продолжающиеся исследования. Вероятная область применимости вириального уравнения состояния показана на фиг. 1.1 с помощью общеизвестного графика зависимости $p—v$.

Пример, представленный в табл. 1.1, иллюстрирует также

дилемму, с которой мы встречаемся, пытаясь выделить вириальные коэффициенты из экспериментальных $p—v—T$-данных. При низких плотностях отклонения от идеальности очень малы и измеряемый эффект для оценки B также очень мал. При высоких плотностях отклонение от идеальности больше, но вклады от C и высших вириальных коэффициентов также возрастают и становится гораздо труднее разделять эти вклады. В идеальном, но трудно осуществимом случае необходимо было бы проводить очень точные измерения вплоть до низких плотностей, чтобы вириальные коэффициенты можно было определять с помощью системы представленных ниже предельных соотношений

$$B=\lim_{\rho\to 0}[(pv/RT)-1]\,v,$$

$$RTB=\lim_{\rho\to 0}[\partial(pv)/\partial\rho], \quad (1.10)$$

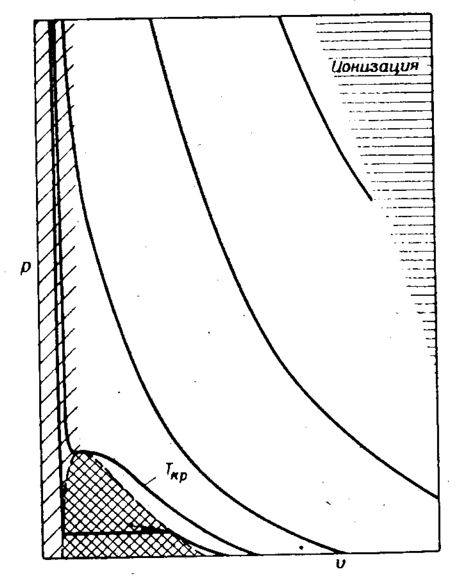
$$C=\lim_{\rho\to 0}[(pv/RT)-1-B\rho]\,v^2,$$

$$RTC=\frac{1}{2}\lim_{\rho\to 0}[\partial^2(pv)/\partial\rho^2], \quad (1.11)$$

$$D=\lim_{\rho\to 0}[(pv/RT)-1-B\rho-C\rho^2]\,v^3,$$

$$RTD=\frac{1}{6}\lim_{\rho\to 0}[\partial^3(pv)/\partial\rho^3] \quad (1.12)$$

и т. д.



Фиг. 1.1. Схематическая $p—v$-диаграмма, изображающая область действия (незаштрихованная часть) вириального уравнения состояния.

Диагональная штриховка соответствует области жидкости и сильно сжатого газа, двойная штриховка — двухфазной области.

На практике только B можно определить с хорошей точностью и то лишь из самых точных $p—v—T$-данных. Коэффициент C определяется с гораздо меньшей точностью, а надежные значения D получить из экспериментальных данных практически невозможно. Даже знак D нельзя установить с достаточной определенностью из большинства экспериментальных данных, хотя теоретически найдено, что для большинства обычных веществ он положителен во всей области температур, за исключением очень низких температур.

Проблема определения вириальных коэффициентов из экспериментальных данных более подробно будет рассмотрена

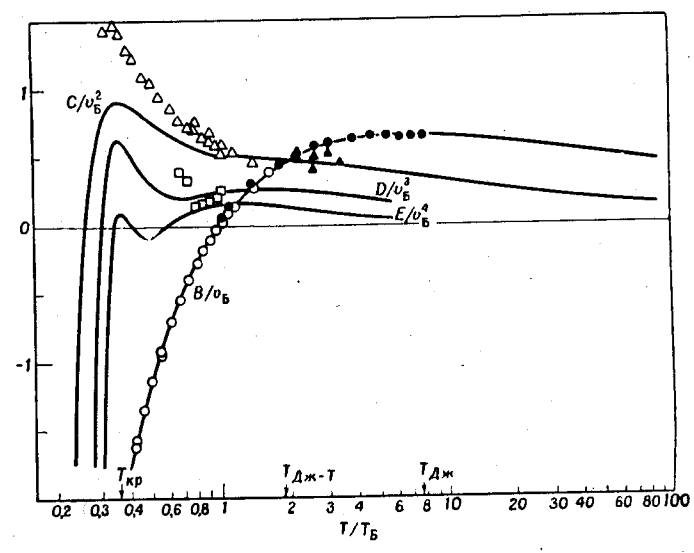
в гл. 3, но уже теперь должно быть достаточно ясно, что на практике приходится иметь дело только с несколькими членами ряда, т. е. по существу с полиномами, а не с бесконечными рядами. Таким образом, при анализе экспериментальных данных необходимо соблюдать определенную осторожность. Например, соотношения (1.4), связывающие коэффициенты рядов разложения по плотности и по давлению, не могут быть строго обобщены на случай полиномов и справедливы только для бесконечных рядов. Экспериментаторам также хорошо известно, что ряд с заданным числом членов по плотности описывает экспериментальные данные лучше, чем ряд по давлению с таким же числом членов [30—32]. Причину этого поведения можно установить из графиков зависимости $pv—p$ и $pv—\rho$. На графике $pv—p$ имеются области, где тангенс угла наклона касательной к изотермам очень велик (в частности, в критической точке наклон касательной бесконечен), однако наклон изотерм на графике $pv—\rho$ более пологий. Обычно полиномы хуже описывают кривые с большим наклоном и не могут воспроизводить кривые с вертикальными касательными. Ряд по плотности имеет также некоторое преимущество перед рядом по давлению в том смысле, что каждый член первого ряда имеет простую теоретическую интерпретацию с точки зрения числа взаимодействующих молекул. Это обстоятельство было иллюстрировано в обзоре Роулинсона [32]. Тем не менее ряд по давлению широко используется из-за практического удобства уравнения, имеющего давление в качестве независимой переменной [30, 31].

И наконец, уместно сделать несколько замечаний о температурной зависимости вириальных коэффициентов. Для того чтобы иллюстрировать поведение вириальных коэффициентов во всей области температур применительно к веществам различных классов, удобно работать с безразмерными величинами. В качестве стандартной температуры примем температуру Бойля $T_Б$, при которой второй вириальный коэффициент равен нулю. В качестве стандартного объема выберем величину $v_Б$, определяемую выражением

$$v_Б = T\left(\frac{dB}{dT}\right)_{T=T_Б}. \qquad (1.13)$$

Эту величину можно назвать объемом Бойля или вандерваальсовым объемом, так как она равна постоянной b для газа Ван-дер-Ваальса [33]. Величины $T_Б$ и $v_Б$ могут быть однозначно определены из эксперимента. В предположении, что имеет место принцип соответственных состояний [2, 9], зависимость $B/v_Б$ от $T/T_Б$ является универсальной (или представляет собой семейство сходных кривых) для различных веществ. Аналогичная картина будет наблюдаться для $C/v_Б^2$, $D/v_Б^3$ и т. д.

На фиг. 1.2 показаны графики $B/v_Б$, $C/v_Б^2$, $D/v_Б^3$, $E/v_Б^4$. Кривые получены на основании теоретических расчетов для определенной модели межмолекулярных сил (потенциал Леннарда-Джонса (12—6), который подробно обсуждается в гл. 4), но можно предположить, что представленные формы кривых подходят для большинства обычных газов. На оси абсцисс указаны три характеристические температуры: критическая



Фиг. 1.2. Температурная зависимость второго, третьего, четвертого и пятого вириальных коэффициентов в приведенных единицах.

Экспериментальные данные для аргона — светлые обозначения, для неона — темные.

температура, температура Джоуля—Томсона (при которой величина B/T максимальна) и температура Джоуля, соответствующая максимуму коэффициента B. Для сравнения на графике указаны некоторые экспериментальные значения вириальных коэффициентов неона и аргона [34]. Уменьшение точности экспериментальных значений вириальных коэффициентов старше второго коэффициента вполне очевидно, причем это будет проявляться заметнее при менее строгом отборе экспериментальных данных.

Как можно видеть из графика, коэффициенты B, C и D качественно ведут себя одинаково. При низких температурах они отрицательны, с ростом температуры проходят через нуль, затем через максимум и наконец медленно уменьшаются при очень

высоких температурах. Пятый вириальный коэффициент, как предсказано, должен быть отрицательным при температурах выше критической температуры $T_{кр}$, однако пока не проводились достаточно точные измерения для определения значений E. Только для водорода, гелия и неона были проведены измерения при достаточно высоких приведенных температурах с целью экспериментального определения максимума B. Максимумы и отрицательные значения C и D почти никогда не наблюдались экспериментально. Первое отрицательное значение C для неполярных газов было получено в 1966 г. (CH_4 и C_2H_6) [35] и для простого полярного газа в 1964 г. ($C(CH_3)_3Cl$) [36]. Более ранние работы с водяным паром [37] и с метанолом и этанолом, т. е. с веществами, молекулы которых имеют сильные водородные связи, показали, что коэффициенты C и, возможно, D имеют отрицательные значения. Было сделано предположение, что в пара́х спиртов основное значение имеют димеры и тетрамеры [38, 39]. Это можно объяснить с помощью фиг. 1.2. Отрицательные значения C и D наблюдаются при температурах гораздо ниже критической, а при этих температурах максимальное давление в опыте не превышает давления насыщенного пара. Это давление обычно не очень высокое, поэтому вклад в сжимаемость за счет C и D очень мал и не может быть легко измерен.

Температурная зависимость B становится понятной на основе простой физической картины. При низких температурах столкновение двух молекул в значительной степени определяется дальнодействующими межмолекулярными силами притяжения и такие па́ры могут проводить значительное время в окрестности друг друга. По существу это не что иное, как форма молекулярной ассоциации, и существование таких короткоживущих димеров снижает давление ниже давления идеального газа, что соответствует отрицательному значению B. При высоких температурах столкновения молекул происходят гораздо энергичнее и лишь незначительно зависят от слабых сил притяжения. Вместо этого преобладают короткодействующие силы отталкивания. В свою очередь это приводит к тому, что начинает сказываться собственный объем молекул, и давление становится выше давления идеального газа, что соответствует положительному B. При еще более высоких температурах B уменьшается снова в связи с тем, что при сильных взаимодействиях между молекулами оболочки последних деформируются и собственный объем молекул уменьшается. Таким образом, отрицательная ветвь второго вириального коэффициента соответствует силам притяжения, а положительная — силам отталкивания. Точка пересечения (температура Бойля) соответствует значению kT, примерно в 3—5 раз превышающему средний максимум энергии притяжения между парой молекул. Обобщение этой простой

картины на случай C и сравнение с фиг. 1.2 показывают, что третий вириальный коэффициент более чувствителен к силам отталкивания, чем второй вириальный коэффициент [40]. Отмеченный факт является до некоторой степени случайным. Силы притяжения дают определенный вклад в C при низких температурах, что приводит лишь к изменению наклона кривой для C, однако они не в состоянии изменить знак коэффициента, как это имело место для B [41]. Аналогичные замечания можно сделать и для D, однако отрицательному минимуму для E нельзя дать простой интерпретации. Вероятно, это и нельзя сделать для системы, состоящей из пяти частиц.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rowlinson J. S., том 10.5 этой энциклопедии.
2. Sutton J. R., том 10.3 этой энциклопедии.
3. Epstein L. F., *J. Chem. Phys.*, **20**, 1981 (1952); **21**, 762 (1953).
4. Putnam W. E., Kilpatrick J. E., *J. Chem. Phys.*, **21**, 951 (1953).
5. Michels A., Michels C., *Proc. Roy. Soc.*, **A160**, 348 (1937); см. также последующие работы, особенно Michels A., Abels J. C., Ten Seldam C. A., de Graaff W., *Physica*, **26**, 381 (1960).
6. Brush S. G., *Am. J. Phys.*, **29**, 593 (1961).
7. Thiesen M., *Ann. Phys.*, **24**, 467 (1885).
8. Kamerlingh Onnes H., *Comm. phys. Lab. Leiden*, № 71 and 74 (1901).
9. Guggenheim E. A., *Austral. Rev. Pure Appl. Chem.*, **3**, 1 (1953).
10. Clausius R., *Ann. Phys.*, **141**, 124 (1870); см. также *Phil. Mag.*, **40**, 122 (1870).
11. Kamerlingh Onnes H., Keesom W. H., *Comm. phys. Lab. Leiden*, Suppl. № 23 (1912); from *Encyklopädie der Mathematischen Wissenschaften*, **10**, 615—945 (1912).
12. Ursell H. D., *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **23**, 685 (1927).
13. Mayer J. E., *J. Chem. Phys.*, **5**, 67 (1937).
14. Kennard E. H., Kinetic Theory of Gases, McGraw-Hill, New York, 1938, p. 225—228.
15. Jeans J. H., The Dynamical Theory of Gases, 4th ed., University Press, Cambridge, 1925, p. 154—159. Переиздано в 1954 г.
16. Keesom W. H., *Comm. phys. Lab. Leiden*, Suppl. № 24 (1912).
17. Lennard-Jones J. E., *Proc. Roy. Soc.*, **A106**, 463 (1924).
18. London F., *Z. phys. Chem.*, **B11**, 222 (1930).
19. Eisenschitz R., London F., *Z. Phys.*, **60**, 491 (1930).
20. London F., *Z. Phys.*, **63**, 245 (1930).
21. Lennard-Jones J. E., *Proc. Phys. Soc. Lnd.*, **43**, 461 (1931).
22. Lennard-Jones J. E., *Physica*, **4**, 941 (1937); Fowler R. H., Statistical Mechanics, 2nd ed., University Press, Cambridge, 1936, Chap. 10; Fowler R. H., Guggenheim E. A., Statistical Thermodynamics, University Press, Cambridge, 1939, p. 276—289.
23. Mayer J. E., Mayer M. G., Statistical Mechanics, Wiley, New York, 1940, Chap. 13 and 14.
24. Mayer J. E., in "Encyclopedia of Physics", Vol. XII, Thermodynamics of Gases, ed. S. Flügge, Springer, Berlin, 1958, p. 73—204.
25. de Boer J., *Rep. Progr. Phys.*, **12**, 305 (1948—1949).
26. Hirschfelder J. O., Curtiss C. F., Bird R. B., Molecular Theory of Gases and Liquids, Wiley, New York, 1954, Chap. 3 and 6; русский пе-

ревод: Гиршфельдер Дж., Кертис К., Бёрд Р., Молекулярная теория газов и жидкостей, ИЛ, 1961.
27. ter Haar D., Elements of Statistical Mechanics, Rinehart, New York, 1954, Chap. 8.
28. Hill T. L., Statistical Mechanics, McGraw-Hill, New York, 1956, Chap. 5.
29. Groeneveld J., *Phys. Letters*, **3**, 50 (1962); Ruelle D., *Ann. Phys., N. Y.*, **25**, 109 (1963); *Rev. Mod. Phys.*, **36**, 580 (1964); Penrose O., *J. Math. Phys.*, **4**, 1312 (1963); Lebowitz J. L., Penrose O., *J. Math. Phys.*, **5**, 841 (1964); Baer S., Lebowitz J. L., *J. Chem. Phys.*, **40**, 3474 (1964); Ree F. H., *Phys. Rev.*, **155**, 84 (1967); Lebowitz J. L., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **19**, 389 (1968).
30. Beattie J. A., Stockmayer W. H., *Rep. Progr. Phys.*, **7**, 195 (1940).
31. Beattie J. A., Stockmayer W. H., in "States of Matter", ed. H. S. Taylor and S. Glasstone, Van Nostrand, Princeton, 1951, p. 187—352.
32. Rowlinson J. S., in "Encyclopedia of Physics", Vol. XII, Thermodynamics of Gases, ed. S. Flügge, Springer, Berlin, 1958, p. 1—72.
33. Kihara T., *Rev. Mod. Phys.*, **25**, 831 (1953).
34. Michels A., Wijker H., Wijker H., *Physica*, **15**, 627 (1949); Whalley E., Lupien Y., Schneider W. G., *Canad. J. Chem.*, **31**, 722 (1953); Nicholson G. A., Schneider W. G., *ibid.*, **33**, 589 (1955); Michels A., Levelt J. M., de Graaff W., *Physica*, **24**, 659 (1958); Michels A., Wassenaar T., Louwerse P., *ibid.*, **26**, 539 (1960).
35. Hoover A. E., Leland T. W., Jr., Kobayashi R., *J. Chem. Phys.*, **45**, 399 (1966).
36. Pérez Masiá A., Díaz Peña M., Burriel Lluna J. A., *An. Fis. Quim.*, **60B**, 229 (1964).
37. Rowlinson J. S., *J. Chem. Phys.*, **19**, 827 (1951).
38. Weltner W., Pitzer K. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2606 (1951).
39. Barrow G. M., *J. Chem. Phys.*, **20**, 1739 (1952).
40. Rowlinson J. S., *Quart. Rev. Chem. Soc. Lnd.*, **8**, 168 (1954).
41. Sherwood A. E., Prausnitz J. M., *J. Chem. Phys.*, **41**, 413 (1964).
42. Michels A., Wijker H., Wijker H., *Physica*, **15**, 627 (1949); Michels A., Lunbeck R. J., Wolkers G. J., *Appl. Sci. Res.*, **A2**, 345 (1950).

ГЛАВА 2 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ВИРИАЛЬНОГО УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ

В этой главе рассмотрены основные положения теории вириального уравнения состояния и получены аналитические выражения для вириальных коэффициентов в зависимости от межмолекулярных сил. В связи с тем что полное и строгое рассмотрение теории в книге такого объема не представляется возможным, приходится ограничиться следующими задачами: а) определением основных производных без подробных математических выкладок; б) выделением допущений, с учетом которых эти производные определяются; в) представлением окончательных выражений для вириальных коэффициентов в форме, которая далее не может быть упрощена без особых предположений о межмолекулярных силах.

Имеются два общих подхода к выводу уравнения состояния: первый — это определение давления из теоремы вириала (кинетическое давление) и второй — расчет давления на основании функций распределения, применяемых в статистической механике (термодинамическое давление). Можно ожидать, что оба подхода равноценны, и этому легко дать общее доказательство. Сначала представим вывод теоремы вириала в классической механике. Это достаточно общий вывод, относящийся только к усредненным по времени уравнениям движения. Здесь же обсуждается несколько простых приложений указанной теоремы, включая упрощенный вывод второго вириального коэффициента. В следующем разделе показано, что теорема вириала будет справедлива и в квантовой механике, если уравнения движения Ньютона заменить уравнениями Шредингера, а вместо классических переменных рассматривать их квантовомеханические аналоги. Одна из причин, по которым приводится теорема вириала (это не дань истории, так как именно из названия этой теоремы взято название вириального уравнения состояния), заключается в том, что эта теорема является достаточно общей и дает более обширную информацию в том случае, когда степенной ряд по плотности оказывается бесполезным.

Нет необходимости рассматривать вопрос о разложении вириала межмолекулярных сил. Вместо этого приведем общее

доказательство того, что кинетическое и термодинамическое давления равны. Вириальное разложение в виде степенного ряда получается далее на основе механико-статистической теории. Такая последовательность принята потому, что вывод вириального уравнения состояния осуществляется особенно просто с помощью большого канонического ансамбля. В этом случае легко учесть с самого начала все положения квантовой механики и квантовой статистики. Более традиционный подход через теорему вириала или канонический ансамбль требует более сложных математических операций, хотя конечный результат, естественно, будет точно таким же.

Окончательные выражения для вириальных коэффициентов даны в трех формах. Квантовомеханическая форма является совершенно общей, но она не очень удобна для практических вычислений. Такие выражения используются только для очень легких газов (изотопы гелия или водорода) при очень низких температурах. Форма классического приближения более удобна для вычислений и применима почти ко всем обычным газам. Область между этими двумя формами может быть заполнена полуклассическим приближением, представляющим собой разложение в ряд по степеням постоянной Планка. Эта полуклассическая форма необходима для гелия или водорода при промежуточных температурах и, возможно, для неона при низких температурах. Полуклассическое приближение позволяет также оценить влияние квантовых эффектов на вириальные коэффициенты.

2.1. ТЕОРЕМА ВИРИАЛА В КЛАССИЧЕСКОЙ МЕХАНИКЕ

Рассмотрим совокупность частиц, заключенных в некотором определенном объеме. На i-ю частицу действует сила F_i, возникающая в результате взаимодействия этой частицы с другими частицами, и внешние силы, возникающие в результате взаимодействия частицы со стенками объема и любыми электрическими и магнитными полями. Для этой частицы x-ю компоненту уравнения движения (опуская индекс i для момента) можно представить следующим образом:

$$F_x = \frac{d}{dt}(p_x), \tag{2.1}$$

где $p_x = mv_x = m\,(dx/dt)$ есть момент количества движения. Подобные уравнения существуют для y-й и z-й компонент и для других частиц. Компоненту x кинетической энергии можно записать в виде

$$K_x = \frac{p_x^2}{2m} = \frac{1}{2} m \left(\frac{dx}{dt}\right)^2 = \frac{1}{2} m \frac{d}{dt}\left(x \frac{dx}{dt}\right) - \frac{1}{2} mx \frac{d^2x}{dt^2}, \tag{2.2}$$

$$K_x = \frac{1}{2} \frac{d}{dt}(xp_x) - \frac{1}{2} x \frac{d}{dt}(p_x) = \frac{1}{2} \frac{d}{dt}(xp_x) - \frac{1}{2} xF_x, \tag{2.3}$$

причем последнее выражение получено с учетом уравнения (2.1). Аналогичный результат справедлив также и для y-й и z-й компонент. Далее, складывая их вместе и суммируя по всему множеству частиц, получаем

$$\sum_{i=1}^{N} [(K_x)_i + (K_y)_i + (K_z)_i] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} [(xF_x)_i + (yF_y)_i + (zF_z)_i] + \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^{N} [(xP_x)_i + (yP_y)_i + (zP_z)_i] \tag{2.4}$$

или

$$K = -\frac{1}{2} \sum_i (\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i) + \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \sum_i (\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{p}_i). \tag{2.5}$$

Если теперь усреднить выражение (2.5) по времени за некоторый интервал времени τ, то можно показать, что для достаточно большого τ последний член в выражении для кинетической энергии обращается в нуль. Для одной компоненты

$$\overline{\left[\frac{d}{dt}(xp_x)\right]} = \frac{1}{\tau} \int_0^{\tau} \left[\frac{d}{dt}(xp_x)\right] dt = \frac{1}{\tau} (xp_x)_0^{\tau} \to 0 \quad \text{при } \tau \to \infty, \tag{2.6}$$

так как x и p_x остаются конечными, а τ может быть сколь угодно большим. Таким образом, получаем окончательный результат в виде

$$\overline{K} = -\frac{1}{2} \sum_i \overline{(\mathbf{r}_i \cdot \mathbf{F}_i)}, \tag{2.7}$$

где черта означает усреднение по времени. Это и есть знаменитая теорема вириала Клаузиуса, которая утверждает, что средняя кинетическая энергия системы частиц равна средней величине суммы произведений радиуса-вектора частицы на соответствующую силу, называемой *вириалом* системы.

Если мы будем рассматривать несколько частиц, связанных вместе и образующих комплексы, которые обладают внутренними степенями свободы (это может быть чисто логическая конструкция), то уравнение (2.7) также справедливо, причем необходимо лишь совершенно формально включить внутренние степени свободы и связанные с ними силы в символы $\mathbf{r}_i$ и $\mathbf{F}_i$ и проводить суммирование по всем комплексам, а не по частицам. Тогда $\mathbf{r}_i$ может обозначать радиус-вектор, определяющий положение центра масс i-го комплекса, углы, определяющие

ориентацию, и некоторые координаты, характеризующие внутреннее движение, в частности процесс колебаний или внутреннее вращение.

Оценим вклад в вириал сил взаимодействия со стенками сосуда, в котором находятся частицы. На элемент поверхности стенки dS, положение которого определяется координатой $\mathbf{r}$, частицы действуют с силой (усредненной по времени), равной $p\mathbf{n}dS$, где p — давление и $\mathbf{n}$ — нормаль к dS. Согласно третьему закону Ньютона, этот элемент стенки взаимодействует с частицами с силой, равной по величине и противоположной по направлению. Интегрируя по всей поверхности сосуда и переходя от интеграла по поверхности к интегралу по объему с помощью теоремы о дивергенции (теорема Остроградского—Гаусса), получаем уравнение

$$-\frac{1}{2}\sum_i \overline{(\mathbf{r}_i\cdot\mathbf{F}_i)_{\text{ст}}}=\frac{1}{2}\int_s p\,(\mathbf{r}\cdot\mathbf{n})\,dS = \frac{1}{2}p\int_v (\nabla\cdot\mathbf{r})\,dV=\frac{3}{2}pV. \tag{2.8}$$

Подставляя уравнение (2.8) в (2.7), получаем выражение

$$pV=\frac{2}{3}\overline{K}+\frac{1}{3}\sum_i\overline{(\mathbf{r}_i\cdot\mathbf{F}_i)},\tag{2.9}$$

где силы взаимодействия со стенками исключены из вириала. Поскольку нас интересуют в основном консервативные системы, т. е. системы без воздействия внешних сил, уравнение (2.9) можно записать в виде

$$pV=\frac{2}{3}\overline{K}-\frac{1}{3}\sum_i\overline{(\mathbf{r}_i\cdot\nabla_i U_N)},\tag{2.10}$$

где U_N — потенциальная энергия системы, обусловленная силами взаимодействия между частицами (не обязательно центральные силы или аддитивные силы).

Уравнение (2.10) можно значительно упростить, если потенциальную энергию системы взаимодействующих частиц принять равной $U_N={}^1/_2\sum\sum_{i\neq j}u(r_{ij})$, где $r_{ij}=|\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j|$. (Для простоты будем рассматривать центральное взаимодействие, хотя это и несущественно.) Тогда уравнение (2.10) будет иметь вид

$$pV=\frac{2}{3}\overline{K}-\frac{1}{6}\sum\sum_{i\neq j}\overline{\left[r_{ij}\frac{du(r_{ij})}{dr_{ij}}\right]}= \frac{2}{3}\overline{K}-\frac{N(N-1)}{6}\left[r_{12}\frac{du(r_{12})}{dr_{12}}\right],\tag{2.11}$$

так как все пары должны давать одинаковый средний вклад.

Интересное историческое приложение из теоремы вириала в данной форме было сделано Максвеллом [1]. Максвелл показал, что давление газа обусловлено прежде всего кинетической энергией молекул, а не силами отталкивания между ними, как это предположил Ньютон. Важность вывода Максвелла на ранних этапах развития кинетической теории трудно переоценить. В самом деле, если давление создается в основном за счет отталкивания молекул, т. е. последним членом в уравнении (2.11), а не $\overline{K}$, то из этого уравнения очевидно, что взаимодействия между молекулами должны изменяться пропорционально $1/r_{12}$. В этом случае произведение pV будет оставаться постоянным при изменении объема (закон Бойля). Однако такой силовой закон означает, что молекулы будут скопляться вблизи поверхности сосуда, и, следовательно, давление газа зависит от формы сосуда. Кроме того, давление над этой поверхностью будет изменяться, как электрическое поле вокруг заряженного тела (в котором заряды отталкиваются как $1/r^2_{12}$), зависящее от формы тела. Если же предположить, что молекулы распределены в объеме равномерно, то из уравнения (2.11) видно, что давление должно быть пропорционально квадрату плотности или объему при постоянной плотности, т. е. давление с увеличением объема сосуда возрастает, хотя плотность остается постоянной. Естественно, что такие результаты не могли быть подтверждены экспериментально.

Полученные до сих пор результаты являются совершенно общими применительно к замкнутой системе, состоящей из частиц любого вида. Движение частиц подчиняется законам движения Ньютона, причем сами частицы могут попарно взаимодействовать друг с другом (а могут и не взаимодействовать). Если система находится в равновесии, можно пойти дальше и оценить $\overline{K}$, заменяя среднее по времени средним по ансамблю:

$$\overline{K}=\frac{\int Ke^{-H/kT}\,d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N}{\int e^{-H/kT}\,d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N},\tag{2.12}$$

где $d\mathbf{p}^N=d\mathbf{p}_1\ldots d\mathbf{p}_N$; $d\mathbf{r}^N=d\mathbf{r}_1\ldots d\mathbf{r}_N$; H есть гамильтониан системы $H(\mathbf{p}^N,\ \mathbf{r}^N)=K(\mathbf{p}^N)+U(\mathbf{r}^N)=\sum_i(p_i^2/2m_i)+U(\mathbf{r}_i\ldots\mathbf{r}_N)$. Потенциальная энергия системы U не зависит от времени для равновесной системы. Прямое интегрирование по моментам количества движения дает хорошо известный результат

$$\overline{K}=\frac{3}{2}NkT=\frac{3}{2}nRT.\tag{2.13}$$

Следует отметить, что полученное выражение справедливо как для идеального, так и для реальных газов. Если подставить

(2.13) в (2.11) и заменить средний по времени вириал сил средним по ансамблю, то можно написать

$$pV = NkT - \frac{2\pi N(N-1)}{3V}\int g(r)\,\frac{du(r)}{dr}\,r^3\,dr, \tag{2.14}$$

где $r \equiv r_{12}$, а $g(r)$ есть радиальная функция распределения, определяемая как

$$g(r) = \frac{V^2\int e^{-U_N/kT}d\mathbf{r}_3 \ldots d\mathbf{r}_N}{\int e^{-U_N/kT}d\mathbf{r}_1 \ldots d\mathbf{r}_N}. \tag{2.15}$$

Теперь уже можно получить выражение для второго вириального коэффициента. Разлагая U_N из выражения (2.15) в суммы по парам и пренебрегая всеми взаимодействиями, кроме взаимодействий частиц 1 и 2, получаем первое приближение радиальной функции распределения

$$g(r) = e^{-u(r)/kT} + \ldots. \tag{2.16}$$

Подстановка этого выражения в уравнение (2.14) и сравнение результата с уравнением (1.2) приводят к уравнению

$$B(T) = -\frac{2\pi N_0}{3kT}\int\limits_0^\infty e^{-u(r)/kT}\,\frac{du(r)}{dr}\,r^3\,dr. \tag{2.17}$$

В этом уравнении за один из пределов интегрирования формально выбрана бесконечность, так как подынтегральное выражение быстро стремится к нулю при больших r для большинства $u(r)$. При выводе уравнения (2.17) использовался также тот факт, что $N \gg 1$, и было введено число Авагадро $N_0 = N/n$. Полученное выражение является точным, несмотря на кажущуюся поспешность вывода первого приближения для $g(r)$. Вириальные коэффициенты более высокого порядка следуют из соответствующих приближений для $g(r)$, получаемых разложением общего выражения для $g(r)$ в степенной ряд по плотности [2, 3]. Этот вывод здесь не будет рассматриваться. Следует отметить только, что теорема вириала справедлива как в квантовой, так и в классической механике.

2.2. ТЕОРЕМА ВИРИАЛА В КВАНТОВОЙ МЕХАНИКЕ

Основное значение теоремы вириала в квантовой механике состоит в том, что в силу общности ее можно применять и к электронам. Поэтому можно обсуждать вопросы, связанные с искаженными при различных температурах и давлениях электронными оболочками атомов и молекул. Кроме того, это обсуждение можно распространить на предельные состояния ве-

щества, когда нет смысла говорить об индивидуальных атомах и молекулах. Второе важное значение этой теоремы заключается в том, что квантовомеханическая обработка требует применения теоремы вириала к легким газам и жидкостям при очень низких температурах.

Для того чтобы квантовомеханические выводы были такими же общими, как и классические (см. разд. 2.1), необходимо начать с уравнения Шредингера для системы

$$H\Psi = i\hbar\,\frac{\partial\Psi}{\partial t}, \tag{2.18}$$

где $\Psi = \Psi(\mathbf{r}^N, t)$ — функция времени и координат; $h = 2\pi\hbar$ — постоянная Планка. Оператор Гамильтона обычно записывается в прямоугольных координатах x_j (три координаты на частицу):

$$H = \sum_{i=1}^{N}\frac{p_i^2}{2m_i} + U = -\frac{1}{2}\hbar^2\sum_{j=1}^{3N}\frac{1}{m_j}\frac{\partial^2}{\partial x_j^2} + U, \tag{2.19}$$

где p_i — оператор импульса для i-й частицы. Уравнение, удовлетворяющее функции Ψ^*, комплексно сопряженной с Ψ, можно записать (так как $H^* = H$) в виде

$$H\Psi^* = -i\hbar\,\frac{\partial\Psi^*}{\partial t}. \tag{2.20}$$

Путем дифференцирования уравнения (2.18) по x_k (или любой другой координате) и умножения на $x_k\Psi^*$ получаем

$$-\frac{1}{2}\hbar^2\sum_j\frac{1}{m_j}x_k\Psi^*\frac{\partial}{\partial x_k}\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial x_j^2}\right) + x_k\Psi^*\frac{\partial U}{\partial x_k}\Psi + x_k\Psi^* U\frac{\partial\Psi}{\partial x_k} = i\hbar x_k\Psi^*\frac{\partial}{\partial x_k}\left(\frac{\partial\Psi}{\partial t}\right). \tag{2.21}$$

Подставляя $U\Psi^*$ $(=\Psi^* U)$ из (2.19) и (2.20) в уравнение (2.21), суммируя по всем k ($3N$ координат) и меняя порядок суммирования, находим

$$-\frac{1}{2}\hbar^2\sum_j\frac{1}{m_j}\sum_k x_k\left[\Psi^*\frac{\partial}{\partial x_k}\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial x_j^2}\right) - \left(\frac{\partial\Psi}{\partial x_k}\right)\left(\frac{\partial^2\Psi^*}{\partial x_j^2}\right)\right] + \sum_k\Psi^* x_k\frac{\partial U}{\partial x_k}\Psi = i\hbar\sum_k x_k\left[\Psi^*\frac{\partial}{\partial x_k}\left(\frac{\partial\Psi}{\partial t}\right) + \left(\frac{\partial\Psi}{\partial x_k}\right)\left(\frac{\partial\Psi^*}{\partial t}\right)\right]. \tag{2.22}$$

Уравнение (2.22) следует интегрировать по всему пространству,

но предварительно преобразовать первый член уравнения, используя тождество

$$\frac{\partial}{\partial x_j}\left[\Psi^{*2}\frac{\partial}{\partial x_j}\left(\frac{1}{\Psi^*}\sum_k x_k\frac{\partial\Psi}{\partial x_k}\right)\right]=2\Psi^*\frac{\partial^2\Psi}{\partial x_j^2}+$$

$$+\sum_k x_k\left[\Psi^*\frac{\partial}{\partial x_k}\left(\frac{\partial^2\Psi}{\partial x_j^2}\right)-\left(\frac{\partial\Psi}{\partial x_k}\right)\left(\frac{\partial^2\Psi^*}{\partial x_j^2}\right)\right]. \qquad (2.23)$$

Левая часть выражения (2.23) при интегрировании по dx_j обращается в нуль, так как для ограниченных систем Ψ^* в бесконечности равна нулю.

Таким образом, в результате интегрирования уравнения (2.22) получаем следующее уравнение:

$$\sum_j\int\Psi^*\left(-\frac{\hbar^2}{2m_j}\frac{\partial^2}{\partial x_j^2}\right)\Psi\,d\mathbf{r}^N-\frac{1}{2}\sum_k\int\Psi^*\left(x_k\frac{\partial U}{\partial x_k}\right)\Psi\,d\mathbf{r}^N=$$

$$=-\frac{1}{2}i\hbar\sum_k\int x_k\left[\Psi^*\frac{\partial}{\partial x_k}\left(\frac{\partial\Psi}{\partial t}\right)+\left(\frac{\partial\Psi}{\partial x_k}\right)\left(\frac{\partial\Psi^*}{\partial t}\right)\right]d\mathbf{r}^N. \qquad (2.24)$$

Первый член уравнения (2.24) есть квантовомеханическая вероятность величины кинетической энергии $\langle K\rangle=\sum_i\langle p_i^2/2m_i\rangle$, а второй член — вероятность величины вириала $^1/_2\sum_i\langle\mathbf{r}_i\cdot\nabla_iU\rangle$. Этот метод вывода предложен Слейтером [4], который начал с систем в стационарном состоянии (стационарное уравнение Шредингера). Для таких систем последний член уравнения (2.24) равен нулю, так как $i\hbar(\partial\Psi/\partial t)=E\Psi$ и $i\hbar(\partial\Psi^*/\partial t)=-E\Psi^*$, где E — полная энергия. Можно ожидать, что в рассматриваемом более общем случае последний член связан с вероятностью величины $\sum(\mathbf{r}_i\cdot\mathbf{p}_i)$ по аналогии с классическим результатом уравнения (2.5). Легко показать, что это так [5]:

$$\frac{d}{dt}\sum_{k=1}^{3N}\langle x_kp_k\rangle\equiv\frac{d}{dt}\sum_k\int\Psi^*\left(-i\hbar x_k\frac{\partial}{\partial x_k}\right)\Psi\,d\mathbf{r}^N=$$

$$=\sum_k\int\left[\frac{\partial\Psi^*}{\partial t}\left(-i\hbar x_k\frac{\partial}{\partial x_k}\right)\Psi+\Psi^*\left(-i\hbar x_k\frac{\partial}{\partial x_k}\right)\frac{\partial\Psi}{\partial t}\right]d\mathbf{r}^N=$$

$$=-i\hbar\sum_k\int x_k\left[\left(\frac{\partial\Psi^*}{\partial t}\right)\left(\frac{\partial\Psi}{\partial x_k}\right)+\Psi^*\frac{\partial}{\partial x_k}\left(\frac{\partial\Psi}{\partial t}\right)\right]d\mathbf{r}^N. \qquad (2.25)$$

Выражение (2.25) совпадает с последним членом уравнения (2.24).

Таким образом, уравнение (2.24) можно записать через величины вероятностей:

$$\langle K\rangle=\frac{1}{2}\sum_i\langle\mathbf{r}_i\cdot\nabla_iU\rangle+\frac{1}{2}\frac{d}{dt}\sum_i\langle\mathbf{r}_i\cdot\mathbf{p}_i\rangle. \qquad (2.26)$$

Тогда получим результат, аналогичный уравнению (2.5) для классической системы. Последний член уравнения (2.26) обращается в нуль для системы в стационарном состоянии, как уже упоминалось в предыдущем разделе. Там же было сказано, что уравнение (2.26) соответствует классической теореме вириала (2.7) с заменой величин, усредненных по времени, соответствующими вероятностными величинами. Однако из предыдущего вывода следует, что это не совсем так. В самом деле, важный статистический шаг усреднения по времени и ансамблю опущен, а без него не может появиться немеханическая переменная температура. Уравнение (2.26) соответствует скорее теореме Эренфеста [5], чем теореме вириала. Это уравнение можно усреднить по времени и сделать последний член сколь угодно малым, выбрав достаточно большой интервал времени, как в классическом выводе. Тогда получаем

$$\overline{\langle K\rangle}=\frac{1}{2}\sum_i\overline{\langle\mathbf{r}_i\cdot\nabla_iU\rangle} \qquad (2.27)$$

или, если учитывать только взаимодействие со стенками и внутренние силы,

$$\overline{\langle K\rangle}=\frac{3}{2}pV+\frac{1}{2}\sum_i\overline{\langle\mathbf{r}_i\cdot\nabla_iU_N\rangle}, \qquad (2.28)$$

где черта означает усреднение по времени, а скобками отмечены вероятностные величины. Этот результат совершенно аналогичен классической теореме вириала. Можно ожидать, что при равновесии среднее по времени будет заменено средним по ансамблю, а нестационарная волновая функция — стационарной.

Интересное приложение (2.28) к уравнению состояния можно сделать, если рассмотреть систему, состоящую не из молекул, как обычно, а из ядер и электронов. Тогда после дифференцирования вклад внутренних сил в вириал будет равен просто $-^1/_2\langle U_N\rangle$, так как это кулоновские силы [6]. Таким образом, имеем

$$\overline{\langle K\rangle}=\frac{3}{2}pV-\frac{1}{2}\overline{\langle U_N\rangle}. \qquad (2.29)$$

При этом $\overline{\langle K\rangle}+\overline{\langle U_N\rangle}=\overline{E}$, где $\overline{E}$ — термодинамическая внутренняя энергия. Следовательно, как $\overline{\langle K\rangle}$, так и $\overline{\langle U_N\rangle}$ могут быть найдены с помощью термодинамических величин $\overline{E}$ и pV. Поскольку экспериментально можно измерить только изменение E, выберем некоторое стандартное состояние и выразим результаты в виде разностей

$$\overline{\langle\Delta K\rangle}=3\Delta(pV)-\Delta\overline{E}, \qquad (2.30)$$

$$\overline{\langle\Delta U_N\rangle}=3\Delta(pV)-2\Delta\overline{E}. \qquad (2.31)$$

Если, например, в качестве стандартного состояния системы выбрано состояние идеального газа при той же температуре, то

$$\Delta\bar{E} = -\int_V^{\infty} [T(\partial p/\partial T)_V - p]\, dV, \tag{2.32}$$

и правая часть уравнений (2.30) и (2.31) может быть получена из экспериментальных p—v—T-измерений. Если движение ядер является классическим, то их вклад в $\langle\bar{K}\rangle$ зависит лишь от температуры, как показано в уравнении (2.12), и вклад в $\langle\overline{\Delta K}\rangle$ будут вносить только электроны. В действительности некоторый вклад в $\langle\overline{\Delta K}\rangle$ вносят неклассические внутриядерные колебания (кроме случая очень высоких температур), однако ясно, что из этого приближения могут быть получены ценные сведения об электронной и молекулярной деформации при высоких давлениях. Эта интересная проблема выходит за рамки настоящей книги, и интересующийся читатель может обратиться, например, к работе [7].

2.3. ЭКВИВАЛЕНТНОСТЬ КИНЕТИЧЕСКОГО И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЙ

В этом разделе представлено доказательство того, что давления, рассчитанные из теоремы вириала (кинетическое) и из канонического ансамбля (термодинамическое), равны. В свое время существовало сомнение в их эквивалентности для квантовых жидкостей, хотя равенство давлений в классическом приближении не вызывало сомнений [8—13]. Если Z_N представляет собой функцию распределения для канонического ансамбля

$$Z_N \equiv \sum_j e^{-E_j/kT}, \tag{2.33}$$

где суммирование ведется по всем доступным квантовым состояниям системы, то $A = -kT \ln Z_N$ (A — функция Гельмгольца), и давление равно

$$p = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -\frac{1}{Z_N}\sum_j e^{-E_j/kT}\left(\frac{\partial E_j}{\partial V}\right). \tag{2.34}$$

Отсюда видно, что p есть среднее по ансамблю для величины $-\partial E_j/\partial V$. Поэтому необходимо знать зависимость уровней энергии системы от объема, для которой стационарное уравнение Шредингера должно быть продифференцировано по объему. Прием, с помощью которого можно осуществить дифференцирование, состоит в измерении всех координат в единицах $V^{1/3}$. Это делает гамильтониан системы явной функцией объема и

сдвигает дифференцирование от границы к гамильтониану, что дает

$$\frac{\partial H}{\partial V}\Psi_j + H\frac{\partial \Psi_j}{\partial V} = \frac{\partial E_j}{\partial V}\Psi_j + E_j\frac{\partial \Psi_j}{\partial V}. \tag{2.35}$$

Умножая на Ψ_j^* и интегрируя по всем координатам, находим

$$\frac{\partial E_j}{\partial V} = \int \Psi_j^* \frac{\partial H}{\partial V}\Psi_j\, d\mathbf{r}^N + \int \Psi_j^* (H - E_j)\Psi_j\, d\mathbf{r}^N. \tag{2.36}$$

Последний член уравнения (2.36) равен нулю, так как H есть оператор Эрмита [13, 14], и мы получаем результат

$$\frac{\partial E_j}{\partial V} = \int \Psi_j^* \frac{\partial H}{\partial V}\Psi_j\, d\mathbf{r}^N \equiv \left\langle \frac{\partial H}{\partial V}\right\rangle. \tag{2.37}$$

Теперь определим новые координаты $\bar{x}_k = x_k/V^{1/3}$ для того, чтобы дифференцировать гамильтониан по объему. Изменение объема V при постоянном $\bar{x}_k$ соответствует изменению объема системы без любого относительного изменения формы или конфигурации. Хотя это не самый общий вид возможного изменения объема системы, не следует ожидать зависимости термодинамических свойств системы от ее формы, так как ее размеры велики по сравнению с длиной волны де Бройля частиц системы. В новой системе координат гамильтониан будет равен

$$H = K + U_N = -\frac{1}{2}\frac{\hbar^2}{V^{2/3}}\sum_{k=1}^{3N}\frac{1}{m_k}\frac{\partial^2}{\partial \bar{x}_k^2} + U_N(V^{1/3}\bar{x}_1 \dots V^{1/3}\bar{x}_{3N}), \tag{2.38}$$

где U_N относится к внутренним силам. Силы взаимодействия со стенками косвенно учитываются требованием обращения волновой функции в нуль на стенках. Дифференцируя (2.38) по V при постоянной $\bar{x}_k$ и возвращаясь к первоначальной системе координат, получаем

$$\frac{\partial H}{\partial V} = -\frac{2}{3V}K + \sum_k \frac{\partial U_N}{\partial x_k}\frac{\partial x_k}{\partial V} = -\frac{2}{3V}K + \frac{1}{3V}\sum_k x_k\frac{\partial U_N}{\partial x_k}, \tag{2.39}$$

так что

$$\frac{\partial E_j}{\partial V} = \left\langle\frac{\partial H}{\partial V}\right\rangle = -\frac{2}{3V}\langle K\rangle + \frac{1}{3V}\sum_{i=1}^{N}\langle \mathbf{r}_i \cdot \nabla_i U_N\rangle. \tag{2.40}$$

3 Заказ № 42

Подставляя этот результат снова в (2.34) и перегруппировывая соответствующие члены, находим

$$pV=\frac{1}{Z_N}\sum_j e^{-E_j/kT}\left[\frac{2}{3}\langle K\rangle-\frac{1}{3}\sum_j\langle \mathbf{r}_i\cdot\nabla_i U_N\rangle\right] \quad (2.41)$$

или

$$pV=\frac{2}{3}\langle\overline{K}\rangle-\frac{1}{3}\sum_j\overline{\langle \mathbf{r}_i\cdot\nabla_i U_N\rangle}, \quad (2.42)$$

где черта относится к среднему по ансамблю. Это то же самое уравнение, что и уравнение (2.28), полученное из теоремы вириала, со средним по ансамблю вместо среднего по времени, и, следовательно, кинетическое и термодинамическое давления равны [12, 13].

2.4. ВИРИАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ, ПОЛУЧЕННОЕ НА ОСНОВЕ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДЛЯ БОЛЬШОГО КАНОНИЧЕСКОГО АНСАМБЛЯ

Как уже упоминалось в гл. 1, вириальные коэффициенты последовательно соответствуют взаимодействиям между двумя, тремя и т. д. молекулами. Таким образом, проблема вириального уравнения состояния газа, состоящего из N частиц, сводится к ряду частных задач взаимодействия одной, двух, трех и т. д. частиц. Такое приведение легко выполняется через большую функцию распределения — действительно, эта функция почти автоматически с самого начала осуществляет такое приведение. Будет ли сходиться вириальный ряд, зависит от каждого конкретного случая. Не все газы имеют сходящийся ряд с вириальными коэффициентами. Так, обычно исключение составляет ионизированный газ, как уже упоминалось в гл. 1. Общность и простота решения с помощью большой функции распределения отмечались Оно [15]; полное решение по этому методу было дано Килпатриком [16]. Нижеследующий вывод справедлив для любого однокомпонентного газа, который имеет сходящийся вириальный ряд, включая многоатомные квантовомеханические газы, для которых межмолекулярные силы не являются попарно аддитивными.

Большая функция распределения $\Xi(T, V, \mu)$ определяется как

$$\Xi\equiv\sum_{N=0}^{\infty} Z_N e^{N\mu/kT}=1+\sum_{N=1}^{\infty} Z_N e^{N\mu/kT}, \quad (2.43)$$

где Z_N — функция распределения для канонического ансамбля, определяемая уравнением (2.33), а μ — химический потенциал.

Основной термодинамической функцией, связанной с Ξ, является pV:

$$pV=kT\ln\Xi. \quad (2.44)$$

Среднее число молекул в системе получаем, дифференцируя уравнение (2.43):

$$\overline{N}\equiv\frac{1}{\Xi}\sum_{N=0}^{\infty} NZ_N e^{N\mu/kT}=kT\left(\frac{\partial\ln\Xi}{\partial\mu}\right)_{T,\,V}. \quad (2.45)$$

Уравнение (2.44) по существу является уравнением для давления, а (2.45) — для плотности. Способ определения зависимости между давлением и плотностью заключается в следующем. С помощью степенного ряда с удобно выбранным параметром описывается $\ln\Xi$, и затем этот параметр выделяется из (2.44) и (2.45). Удобно (но не обязательно) выбрать этот параметр как *действительное число плотности z* [17], определяемое как

$$z=(Z_1/V)\,e^{\mu/kT}, \quad (2.46)$$

которое обладает весьма полезным свойством, а именно $z\to\overline{N}/V$ при $\overline{N}/V\to 0$. Определим Q_N с помощью соотношения

$$Z_N=\left(\frac{Z_1}{V}\right)^N\frac{Q_N}{N!}, \quad (2.47)$$

откуда $Q_1=V$. В классическом приближении Q_N превращается в так называемый *конфигурационный интеграл*. При использовании этих определений уравнение (2.43) принимает вид

$$\Xi=1+\sum_{N=1}^{\infty}(Q_N/N!)\,z^N. \quad (2.48)$$

Следующий этап состоит в нахождении коэффициентов *предполагаемого* разложения

$$p=kT\sum_{j=1}^{\infty} b_j z^j, \quad (2.49)$$

выраженных через конфигурационные интегралы Q_N. Это достигается прямой подстановкой выражения (2.49) в $\Xi=\exp(pV/kT)$. Затем производим разложение в ряд, приравниваем его коэффициенты коэффициентам разложения (2.48) и окончательно для b_j получаем следующие выражения:

$$b_1=(1!\,V)^{-1}Q_1=1,$$

$$b_2=(2!\,V)^{-1}(Q_2-Q_1^2),$$

$$b_3=(3!\,V)^{-1}(Q_3-3Q_2Q_1+2Q_1^3),$$

$$b_4 = (4!\,V)^{-1}(Q_4 - 4Q_3Q_1 - 3Q_2^2 + 12Q_2Q_1^2 - 6Q_1^4),$$
$$b_5 = (5!\,V)^{-1}(Q_5 - 5Q_4Q_1 - 10Q_3Q_2 + 20Q_3Q_1^2 + 30Q_2^2Q_1 + 60Q_2Q_1^3 + 24Q_1^5) \quad (2.50)$$

и т. д.

Как было отмечено Оно [15], эти выражения связаны с так называемыми *квазиинвариантами Тиле*, которые встречаются в статистической теории и в отличие от утомительного вывода, приведенного выше, записываются сразу. Общее выражение для них имеет вид

$$j!\,Vb_j = j! \sum_{(n_i)} (-1)^k k! \prod \left[\frac{(Q_i/i!)^{n_i}}{n_i!}\right], \quad (2.51)$$

где

$$k = \sum_{i=1}^{j} n_i - 1, \quad (2.52)$$

$$j = \sum_{i=1}^{j} i n_i. \quad (2.53)$$

Суммирование по n_i есть суммирование по всему ряду положительных целых чисел (включая нуль) $n_1, n_2, \ldots, n_j$, которые удовлетворяют условию (2.53). Например, для $j=4$ получаем пять членов, соответствующих следующим пяти возможным наборам целых чисел ($n_1n_2n_3n_4$): (0 0 0 1), (1 0 1 0), (0 2 0 0), (2 1 0 0) и (4 0 0 0).

В данном случае нам необходимо получить выражение для плотности через z, подобное разложению (2.49) для давления. Определяя $x = \overline{N}/V$, из выражения (2.45) получаем

$$\overline{N} = z\left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial z}\right)_{T,\,V} \quad \text{или} \quad x = \frac{\overline{N}}{V} = \frac{z}{kT}\left(\frac{\partial p}{\partial z}\right)_{T,\,V}, \quad (2.54)$$

откуда следует

$$x = \sum_{j=1}^{\infty} j b_j z^j. \quad (2.55)$$

Задача состоит в определении z из уравнений (2.49) и (2.55). Выбор x или p в качестве независимых переменных с этой точки зрения является совершенно произвольным. Можно выразить либо давление как степенной ряд по плотности, либо объем (эквивалентный плотности) как ряд по давлению:

$$p = kT \sum_{m=1}^{\infty} \alpha_m x^m, \quad (2.56)$$

$$v \equiv V/n = N_0/x = N_0 kT \sum_{m=1}^{\infty} \beta_m p^{m-2}. \quad (2.57)$$

Коэффициенты α_m и β_m явно связаны с вириальными коэффициентами. Выражения для α_m и β_m через b_j можно установить непосредственно с помощью алгебраических преобразований, однако те же самые результаты получаются значительно легче при использовании основной теоремы теории функций комплексного переменного (теоремы Коши) [16, 18, 19]. Опуская математические преобразования, приведем полученные результаты. Для ряда по плотности получаем

$$\alpha_1 = 1,$$
$$\alpha_2 = B/N_0 = -b_2,$$
$$\alpha_3 = C/N_0^2 = -2b_3 + 4b_2^2,$$
$$\alpha_4 = D/N_0^3 = -3b_4 + 18b_3b_2 - 20b_2^3,$$
$$\alpha_5 = E/N_0^4 = -4b_5 + 32b_4b_2 + 18b_3^2 - 144b_3b_2^2 + 112b_2^4 \quad (2.58)$$

и т. д.,

где B, C, D, ... представляют собой вириальные коэффициенты уравнения (1.2). В общем виде [16]

$$\alpha_m = M/N_0^{m-1} = \sum_{(k_j)} \frac{(-1)^{m-k_1-1}(m-1)(2m-k_1-3)!}{m!} \times \prod_{j=2} \left[\frac{(jb_j)^{k_j}}{k_j!}\right], \quad (2.59)$$

$$\begin{cases} \sum_{j=1} k_j = m-1, \\ \sum_{j=1} jk_j = 2m-2. \end{cases}$$

Условия суммирования те же, что были использованы выше. Форма определителя, эквивалентного (2.59), была предложена Видомом [20]. Для ряда по давлению находим

$$\beta_1 = 1,$$
$$\beta_2 = B' = -b_2/kT,$$
$$\beta_3 = C' = (-2b_3 + 3b_2^2)/(kT)^2,$$
$$\beta_4 = D' = (-3b_4 + 12b_3b_2 - 10b_2^3)/(kT)^3,$$
$$\beta_5 = E' = (-4b_5 + 20b_4b_2 + 10b_3^2 - 60b_3b_2^2 + 35b_2^4)(kT)^4 \quad (2.60)$$

и т. д.,

где B', C', D', ... есть коэффициенты уравнения (1.3). В общем виде [18]

$$\beta_m = M' = (kT)^{-m+1} \sum_{(k_j)} \frac{(-1)^{m-k_1-1}(2m-k_1-3)!}{(m-2)!} \times \prod_{j=2} \left[\frac{(b_j)^{k_j}}{k_j!}\right], \quad (2.61)$$

$$\begin{cases} \sum_{j=1} k_j = m-1, \\ \sum_{j=1} jk_j = 2m-2. \end{cases}$$

Набор положительных целых чисел k_j в уравнениях (2.59) и (2.61) является произвольным и не зависит от порядка, с помощью которого $2m$—2 можно разделить на m—1 частей. Подробный пример прямого метода получения выражений для α_m и β_m через β_j приведен в литературе [16]. Выделение b_j из уравнений (2.58) и (2.60) приводит к соотношениям между α_m и β_m, точно соответствующим соотношениям, полученным ранее в уравнении (1.4).

Таким образом, вириальные коэффициенты выражены через коэффициенты b_j, которые в свою очередь можно определить через конфигурационный интеграл Q_N. В рассмотренном методе коэффициенты b_j играли лишь вспомогательную роль, однако они имеют интересный физический смысл, так как каждый коэффициент b_j характеризует собой группу, состоящую из j молекул. Концентрация (в определенном смысле) групп из j молекул равна $b_j z^j$, как обсуждается в разд. 2.9. Коэффициент b_j большой, когда группы, состоящие из j молекул, взаимодействуют, и равен нулю, если группа может быть подразделена на две или несколько меньших подгрупп, находящихся на таких расстояниях друг от друга, что их взаимодействием можно пренебречь. Величина b_j впервые была введена Майером [21] для классического случая и названа им *групповым интегралом.* Если в основу выводов с самого начала положить функцию распределения для канонического ансамбля, то величина b_j будет играть более важную роль [21].

Как уже отмечалось, ряд по плотности не является ни более фундаментальным, ни математически более простым, чем ряд по давлению [18]. Очевидно, что оба ряда имеют различный радиус сходимости, поэтому маловероятно, что существует связь между точкой конденсации и расходимостью вириального уравнения состояния [22].

Групповые интегралы b_j более высокого порядка достаточно трудно записать в удобной форме, потому что они состоят из большого числа членов. Другими словами, комбинаторная проблема для больших j не является простой. Решение этой проблемы может быть существенно упрощено применением простых диаграмм, с помощью которых указанная проблема формулируется как задача теории линейных графов. Такие групповые диаграммы были введены Майером для классического случая и затем обобщены на случай квантовой статистики [23]. Хотя метод групповых диаграмм представляет большой интерес для ряда проблем, выходящих за рамки вириального уравнения состояния, эти диаграммы не будут рассматриваться, так как их применение особенно важно лишь для исследования явлений конденсации с помощью высших b_j и высших вириальных коэффициентов [21, 24]. С точки зрения изучения межмолекулярных сил нам необходимы первые несколько коэффициентов, которые легко могут быть найдены без использования групповых диаграмм.

Таким образом, мы не будем заниматься изучением b_j и выразим вириальные коэффициенты прямо через конфигурационные функции распределения. Выделив b_j из (2.50) и (2.58), получим

$$B = -\frac{N_0}{2V}(Q_2 - Q_1^2),$$

$$C = -\frac{N_0^2}{3V^2}[V(Q_3 - 3Q_2Q_1 + 2Q_1^3) - 3(Q_2 - Q_1^2)^2],$$

$$D = -\frac{N_0^3}{8V^3}[V^2(Q_4 - 4Q_3Q_1 - 3Q_2^2 + 12Q_2Q_1^2 - 6Q_1^4) - 12V(Q_3 - 3Q_2Q_1 + 2Q_1^3)(Q_2 - Q_1^2) + 20(Q_2 - Q_1^2)^3],$$

$$E = -\frac{N_0^4}{30V^4}[V^3(Q_5 - 5Q_4Q_1 - 10Q_3Q_2 + 20Q_3Q_1^2 + 30Q_2^2Q_1 - 60Q_2Q_1^3 + 24Q_1^5) - 20V^2(Q_4 - 4Q_3Q_1 - 3Q_2^2 + 12Q_2Q_1^2 - 6Q_1^4)(Q_2 - Q_1^2) - 15V^2(Q_3 - 3Q_2Q_1 + 2Q_1^3)^2 + 180V(Q_3 - 3Q_2Q_1 + 2Q_1^3)(Q_2 - Q_1^2)^2 - 210(Q_2 - Q_1^2)^4]$$

и т. д. (2.62)

Подобные соотношения для B', C', D' легко получить, если выделить b_j из (2.50) и (2.60). Эти выводы завершают статистическую часть проблемы. Остальная часть вопроса является механической, классической или квантовой, если, например, рассчитываются уровни энергии для оценки Z_N и, следовательно, Q_N.

Математически слабым местом в приведенных выше выводах является вопрос существования (т. е. сходимости) разложения (2.49) для p (или для $\ln \Xi$) по степеням z. Мы *предположили* его существование, и во всех случаях, которые будут рассмотрены, это предположение справедливо. Однако в существовании сходимости нет полной гарантии, и можно представить особые случаи сильно вырожденных или сильно взаимодействующих систем, для которых разложение (2.49) недействительно. (Мы уже упоминали случай полностью ионизированного газа.) Более совершенные методы вывода, в которых большое внимание уделялось развитию группового разложения, были разработаны Стиллингером и Кирквудом [25]. Они нашли, что в общем случае разложение формально можно получить, но коэффициенты b_j будут функциями параметра разложения z. Таким образом, в самом общем случае не представляется возможным явно выделить z для ряда по давлению (2.49) и ряда по плотности (2.55), или, иначе говоря, уравнение состояния в вириальной форме не всегда существует. Тем не менее можно сделать следующий вывод: если вириальное уравнение состояния существует, то мы можем рассчитать вириальные коэффициенты из функций распределения. Точная область сходимости до сих пор остается до конца не выясненной, хотя эти разложения сходятся в ненулевой области для некоторых потенциалов взаимодействия, как уже отмечалось в разд. 1.4.

2.5. ВИРИАЛЬНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ В КЛАССИЧЕСКОМ ПРИБЛИЖЕНИИ; АДДИТИВНЫЕ И НЕАДДИТИВНЫЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИЛЫ

Для простоты рассмотрим сначала молекулы, не имеющие внутренних степеней свободы. Формальный переход к случаю, когда молекулы обладают внутренними степенями свободы, является простым. В классическом приближении функция распределения для N однородных частиц, не обладающих структурой, будет иметь вид

$$Z_N = \frac{1}{N!\,h^{3N}} \int e^{-H/kT}\, d\mathbf{p}^N\, d\mathbf{r}^N, \qquad (2.63)$$

где $H = \sum_i (p_i^2/2m) + U_N$, как уже было отмечено ранее. Для $N=1$ и при отсутствии внешних сил мы имеем $U_N=0$. Путем интегрирования получаем

$$Z_1 = V/\lambda^3, \qquad (2.64)$$

где

$$\lambda = h/(2\pi mkT)^{1/2}. \qquad (2.65)$$

Для $N>1$ необходимо также интегрировать по моментам количества движения. Подстановка в уравнение (2.47) для Q_N дает

$$Q_N = \int_{(V)} e^{U_N/kT}\, d\mathbf{r}^N, \qquad (2.66)$$

где интегрирование ведется по всему объему сосуда. (Удобно выделить силы взаимодействия со стенками из U_N и учесть их в пределах интегрирования.) Таким образом, Q_N в классическом приближении является просто конфигурационным интегралом.

Чтобы получить второй вириальный коэффициент, необходимо вычислить U_2. Это соответствует предположению об отсутствии внутренних степеней свободы молекулы, а также тому, что U_2 включает только центральные силы, т. е. $U_2 = u(r_{12})$, где $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$.

Тогда

$$Q_2 = \int\!\!\int_{(V)} e^{-u(r_{12})/kT}\, d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{r}_2, \qquad (2.67)$$

и, подставив Q_2 и $Q_1 = \int d\mathbf{r}_1 = V$ в (2.62), получим для B выражение

$$B = -\frac{N_0}{2V} \int\!\!\int_{(V)} \left(e^{-u(r_{12})/kT} - 1\right) d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{r}_2. \qquad (2.68)$$

Иногда это выражение записывается в следующем виде:

$$B = -\frac{N_0}{2V} \int\!\!\int_{(V)} f_{12}\, d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{r}_2, \qquad (2.69)$$

где

$$f_{12} = e^{-u(r_{12})/kT} - 1. \qquad (2.70)$$

Поскольку $u(r_{12})$ обычно быстро стремится к нулю при больших r_{12}, функция f_{12} равна нулю, если элементы $d\mathbf{r}_1$ и $d\mathbf{r}_2$ достаточно удалены друг от друга. Далее можно произвести замену переменных ($\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_{12} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$) и написать

$$B = -\frac{N_0}{2V} \int\!\!\int_{(V)} f_{12}\, d\mathbf{r}_{12} \int_{(V)} d\mathbf{r}_1. \qquad (2.71)$$

Интегрируя по $d\mathbf{r}_1$ отдельно (из-за поведения f_{12}), что дает в результате V, и затем подставляя $d\mathbf{r}_{12} = 4\pi r^2 dr$, получим окончательный результат

$$B = -2\pi N_0 \int_0^{\infty} \left(e^{-u(r)/kT} - 1\right) r^2\, dr. \qquad (2.72)$$

Здесь в качестве верхнего предела интегрирования формально выбрана бесконечность (а не объем сосуда), так как подынтег-

ральное выражение при больших r быстро обращается в нуль. Если (2.72) проинтегрировать по частям, то можно получить

$$B = -\frac{2\pi N_0}{3kT}\int_0^\infty e^{-u(r)/kT}\frac{du(r)}{dr}r^3\,dr, \qquad (2.73)$$

что совпадает с результатом (2.17), вытекающим из теоремы вириала.

Таким образом получаем три эквивалентные формулы (2.69), (2.72) и (2.73) для второго вириального коэффициента газа, молекулы которого не имеют внутренних степеней свободы и взаимодействуют с центральными силами. Уравнение (2.69) является самым общим, так как при его выводе учитывались внутренние степени свободы перестановкой $d\mathbf{r}_1$ и $d\mathbf{r}_2$. Строго говоря, эти формулы должны описывать лишь инертные газы, но они оказываются очень хорошим приближением для многих неполярных многоатомных газов. Число Авогадро N_0 в формуле для B обеспечивает перевод второго вириального коэффициента из молекулярных единиц (объем на молекулу) в мольные единицы (объем на моль).

Для того чтобы получить третий вириальный коэффициент, необходимо рассчитать U_3. Здесь прежде всего встает вопрос об аддитивности парного взаимодействия. Запишем U_3 формально как сумму аддитивных парных членов плюс дополнительный член, учитывающий отклонение от аддитивности:

$$U_3 = U(r_{12}, r_{23}, r_{31}) = u(r_{12}) + u(r_{23}) + u(r_{31}) + \Delta u(r_{12}, r_{23}, r_{31}) \qquad (2.74)$$

или более кратко в виде

$$U_3 = u_{12} + u_{23} + u_{31} + \Delta u_3. \qquad (2.75)$$

Неаддитивный член Δu_3 предполагается малым для атомов молекул с насыщенными валентными связями и поэтому часто не учитывается. Можно ожидать, что он будет очень большим для атомов с неспаренными электронами. Это действительно имеет место при высоких температурах в диссоциированных газах, где межмолекулярные силы являются химическими валентными силами, проявляющими эффект насыщения (два атома водорода H могут сильно притягиваться друг к другу и образовывать молекулу H_2, но тогда третий атом H не будет сильно притягиваться). Подставляя (2.75) в выражение для Q_3, а Q_3, Q_2 и Q_1 — в уравнение (2.62), после некоторых алгебраических преобразований для C получим следующие выражения:

$$C = C_{\text{адд}} + \Delta C, \qquad (2.76)$$

$$C_{\text{адд}} = -\frac{N_0^2}{3V}\iiint_{(V)} f_{12}f_{23}f_{31}\,d\mathbf{r}_1\,d\mathbf{r}_2\,d\mathbf{r}_3, \qquad (2.77)$$

$$\Delta C = -\frac{N_0^2}{3V}\iiint_{(V)} \left(e^{-\Delta u_3/kT} - 1\right)e^{-(u_{12}+u_{23}+u_{31})/kT}\,d\mathbf{r}_1\,d\mathbf{r}_2\,d\mathbf{r}_3, \qquad (2.78)$$

где ΔC — вклад в третий вириальный коэффициент от неаддитивной части потенциала тройного взаимодействия. Переменные интегрирования могут быть преобразованы таким же путем, как это было сделано для B в уравнениях (2.69) и (2.72):

$$V^{-1}\,d\mathbf{r}_1\,d\mathbf{r}_2\,d\mathbf{r}_3 = 8\pi^2 r_{12}r_{13}r_{23}\,dr_{12}\,dr_{13}\,dr_{23}. \qquad (2.79)$$

Интегрирование распространяется на все значения r_{12}, r_{13}, r_{23}, образующие треугольник.

К настоящему времени мы располагаем очень небольшой количественной информацией по Δu_3 и ΔC. Мидзуно и Кихара [26] предложили модель для Δu_3, которая приписывает всю неаддитивность дисперсионным лондоновским силам. Эта модель использовалась для расчета ΔC применительно к ряду парных потенциалов различной формы [26—28]. Кроме того, предлагался ряд моделей для оценки ΔC, учитывающих вклад в Δu_3 от короткодействующих сил отталкивания [28, 28a]. Все эти работы по ΔC более подробно обсуждаются в разд. 4.5, однако, чтобы представить их величины, несколько числовых значений $\Delta C/C_{\text{адд}}$ для аргона приведены в табл. 2.1. Неаддитивная поправка оказывается удивительно большой и, следовательно, далека от того, чтобы ею можно было пренебречь в сравнении с экспериментальной ошибкой при обычных температурах. Представленные результаты показывают, что даже если при расчете Δu_3

Таблица 2.1

Величины неаддитивной поправки к третьему вириальному коэффициенту для аргона за счет сил притяжения и отталкивания[1)]

kT/ε	T, °K	$\Delta C/C_{\text{адд}}$		
		притяжение [87]	отталкивание [88]	общая
1	120	+1,43	—0,66	+0,77
2	240	+0,34	—0,14	+0,20
5	600	+0,14	—0,07	+0,07
10	1200	+0,08	—0,04	+0,04

[1)] Данные получены на основе межмолекулярного потенциала Леннарда-Джонса (12—6).

использовались упрощенные модели, предположение о парной аддитивности межмолекулярных сил при обсуждении C может оказаться рискованным.

Аналогичным образом можно получить выражение для четвертого вириального коэффициента. Однако вывод выражения, включающего f_{ij}, становится утомительным из-за алгебраических преобразований, и для высших вириальных коэффициентов более целесообразно уже использовать метод групповых диаграмм. Предположим, что

$$U_4 = u_{12} + u_{23} + u_{34} + u_{41} + u_{13} + u_{24} + \Delta u_4, \quad (2.80)$$

где Δu_4 — отклонение от парной аддитивности. По аналогии с третьим вириальным коэффициентом можно написать

$$D = D_{\text{адд}} + \Delta D, \quad (2.81)$$

где

$$D_{\text{адд}} = -\frac{N_0^3}{8V} \int\int\int_{(V)}\int f_{12}f_{23}f_{34}f_{41}(3 + 6f_{13} + f_{12}f_{24})\, d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{r}_2\, d\mathbf{r}_3\, d\mathbf{r}_4, \quad (2.82)$$

$$\Delta D = -\frac{N_0^3}{8V} \int\int\int_{(V)}\int \left[\left(e^{-\Delta u_4/kT} - 1\right) e^{-(u_{14}+u_{24}+u_{34})/kT} - 4\left(e^{-\Delta u_3/kT} - 1\right)\left(3e^{u_{14}/kT} - 2\right)\right] \times e^{-(u_{12}+u_{23}+u_{31})/kT}\, d\mathbf{r}_1\, d\mathbf{r}_2\, d\mathbf{r}_3\, d\mathbf{r}_4. \quad (2.83)$$

Здесь ΔD представляет собой вклад в D от неаддитивности парных потенциалов. Он может быть меньше, чем обычная очень большая ошибка при измерении величины D, однако достоверных данных по этому вопросу нет.

Если молекулы имеют внутренние степени свободы и взаимодействие рассматривается как нецентральное, то полученные выше результаты могут быть использованы с учетом переинтерпретации используемых символов. Для конкретности рассмотрим наиболее важный случай — молекулы с вращательными степенями свободы (жесткие ротаторы). При такой ситуации нужно включить внутренние степени свободы в dr^N; для того чтобы подчеркнуть, что поступательное движение включено в элементарный объем, запишем это как $d\tau^N$. Затем найдем $Q_N = N!\, V^N (Z_N/Z_1^N)$ в соответствии с уравнением (2.47). Интегралы по моментам в Z_N и Z_1^N сокращаются, как и раньше. Интеграл по поступательным координатам в Z_1^N сокращает V^N, а интеграл по внутренним координатам в Z_1^N дает коэффициент нормировки для $d\tau$, остающийся в интеграле для Z_N. Таким образом, вместо (2.66) получаем выражение

$$Q_N = \Omega^{-N} \int_{(\tau)} e^{-U_N/kT}\, d\tau^N, \quad (2.84)$$

где Ω — коэффициент нормировки, а интегрирование распространяется на все конфигурационное пространство. Например, для линейного ротатора

$$d\tau_1 = d\mathbf{r}_1 \sin\theta_1\, d\theta_1\, d\phi_1 \quad \text{и} \quad \Omega = 4\pi, \quad (2.85)$$

где θ_1 и ϕ_1 — угловые координаты, определяющие ориентацию ротатора. Для трехмерного жесткого ротатора

$$d\tau_1 = d\mathbf{r}_1 \sin\theta_1\, d\theta_1\, d\phi_1\, d\psi_1 \quad \text{и} \quad \Omega = 8\pi^2, \quad (2.86)$$

где θ_1, ϕ_1 и ψ_1 — обычные эйлеровские углы [29].

Остальная часть вывода осуществляется так же, как и раньше, только с учетом зависимости U_N от внутренних и внешних координат. Для второго вириального коэффициента вместо (2.69) получим выражение

$$B = -\frac{N_0}{2V\Omega^2} \int_{(\tau)}\int f_{12}\, d\tau_1\, d\tau_2, \quad (2.87)$$

а для третьего вириального коэффициента вместо (2.77) и (2.78)

$$C_{\text{адд}} = -\frac{N_0^2}{3V\Omega^3} \int\int_{(\tau)}\int f_{12}f_{23}f_{31}\, d\tau_1\, d\tau_2\, d\tau_3, \quad (2.88)$$

$$\Delta C = -\frac{N_0^2}{3V\Omega^3} \int\int_{(\tau)}\int \left(e^{-\Delta u_3/kT} - 1\right) e^{-(u_{12}+u_{23}+u_{31})/kT}\, d\tau_1\, d\tau_2\, d\tau_3. \quad (2.89)$$

В этих формулах f_{ij} зависят от координат, характеризующих внутренние степени свободы. Если этого нет, то интегрирование по внутренним координатам выполняется сразу и формулы приводятся к полученным ранее для центральных сил. Уравнения (2.87)—(2.89) справедливы при следующих физических допущениях: 1) как внутреннее, так и поступательное молекулярное движение адекватно описывается классической механикой; 2) только очень небольшая часть молекул газа находится вблизи стенок (другими словами, мы пренебрегаем поверхностными эффектами). В какой-то степени связанным с этим допущением является математическое требование: 3) интегралы должны сходиться. При попытке оценить (2.87) для частиц, взаимодействующих (отталкивающихся) по закону Кулона, обнаруживается, что

интеграл расходится (стремится к бесконечности), если в качестве одного из пределов интегрирования формально взята бесконечность, как это делалось при выводе (2.72). Чтобы исключить эту математическую неприятность, необходимо выбрать конечные пределы интегрирования, т. е. интегрировать по объему сосуда, но тогда результаты будут зависеть от размеров и формы сосуда. Это неприятное обстоятельство совпадает с замечаниями Масквелла, основанными на законе взаимодействия r^{-1} (разд. 2.1). Из всего сказанного можно сделать только один вывод: вириальное уравнение состояния не подходит для описания рассмотренной модели.

Большой интерес представляет рассмотрение линейного жесткого ротатора. Такая модель часто используется для газов с постоянными дипольными или квадрупольными моментами. Можно произвести интегрирование для второго вириального коэффициента, заменив переменные $\mathbf{r}_1$, $\mathbf{r}_2$, θ_1, θ_2, ϕ_1 и ϕ_2 на $\mathbf{r}_1$, $\mathbf{r}_{12}$, θ_1, θ_2 и $(\phi_2-\phi_1)$. Тогда (2.87) может быть приведено к виду

$$B=-\frac{1}{4}N_0\int_0^\infty r_{12}^2\,dr_{12}\int_0^\pi \sin\theta_1\,d\theta_1\int_0^\pi \sin\theta_2 d\theta_2\times$$

$$\times\int_0^{2\pi} f_{12}(r_{12},\ \theta_1,\ \theta_2,\ \phi_2-\phi_1)\,d(\phi_2-\phi_1), \qquad (2.90)$$

который сводится к выражению (2.72) для центральных сил, если f_{12} есть функция только r_{12}.

Из формул, выведенных для второго вириального коэффициента, очевидно, что если f_{ij} быстро уменьшаются с увеличением r_{ij}, то вириальные коэффициенты не зависят от объема сосуда, а зависят только от температуры и закона межмолекулярного взаимодействия. Это подтверждает замечание, сделанное в разд. 1.1.

Для полноты рассмотрения следует упомянуть эффект внутренних колебательных степеней свободы. Если потенциальная энергия U_N не зависит от колебательных степеней свободы молекулы, то колебательная составляющая функции распределения сокращается для Z_N и Z_1^N и не влияет на вириальные коэффициенты. Это обычная ситуация для газов при умеренных температурах, где необходимо учитывать только первые колебательные уровни. Однако при очень высоких температурах многие молекулы будут находиться на высших колебательных уровнях вблизи предела диссоциации и некоторые могут диссоциировать на атомы. Для решения такой задачи существует один путь — рассматривать газ как смесь химических компонентов (атомов и молекул). При этом возникает серьезная трудность введения поправки на ангармоничность применительно к колебательно возбужденным молекулам (другими словами, трудно учесть влияние колебательных степеней свободы на межмолекулярный потенциал). Лучше всего принять, что газ целиком состоит из атомов, а молекулы корректно учитываются во втором вириальном коэффициенте [30]. Однако классическое описание колебательного движения может быть неадекватным, и тогда возникнет необходимость введения квантовой поправки. Это станет более ясным после обсуждения в следующих разделах квантовых эффектов при расчете вириальных коэффициентов и рассмотрения вириального уравнения состояния с точки зрения химической ассоциации.

В гл. 4 обсуждается вопрос применения выведенных в этом разделе формул для определения межмолекулярных сил.

2.6. ВИРИАЛЬНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ ПРИ ОЧЕНЬ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ; КВАНТОВЫЕ ЭФФЕКТЫ

В предыдущем разделе были выведены формулы для расчета первых вириальных коэффициентов при условии, что движение молекул описывается классической механикой. Рассмотрим теперь задачу для случая, когда классическая механика неприменима и необходимо использовать квантовую механику. При этом остаются справедливыми основные формулы (2.62) для вириальных коэффициентов, определяемых с помощью Q_N, только уровни энергии, входящие в Q_N, должны быть определены квантовомеханически. Это скорее механическая задача, чем статистическая, и она составляет основное содержание настоящего раздела. Однако здесь возникает статистическая задача, которая не имела места в классическом случае: некоторые возможные энергетические состояния квантовомеханической системы являются запрещенными в соответствии с принципом Паули. Это обстоятельство необходимо учитывать при вычислении суммы по состояниям, которые дают Z_N. Основной величиной, определяющей, какие из состояний надо учитывать, является ядерный спин, поэтому кратко остановимся на обсуждении этого вопроса.

Ограничимся рассмотрением одноатомного газа с ядерным спином s ($s=0$, $^1/_2$, 1, $^3/_2$, ...). Для *одной* молекулы в сосуде каждое переходное энергетическое состояние является $(2s+1)$ раза вырожденным, т. е. существует $(2s+1)$ ядерно-спиновых состояний для каждого переходного уровня энергии [21, стр. 135]. Следовательно, другие величины будут такими же:

$$Z_1^{(s)}=(2s+1)\,Z_1^{(0)}, \qquad (2.91)$$

где верхние индексы относятся к ядерному спину.

Для *двух* одинаковых молекул, находящихся в сосуде, существует два типа состояний, четное и нечетное, в зависимости от того, изменяет или нет знак полная волновая функция системы из двух молекул (включая ядерный спин), когда молекулы меняются местами (переставляются индексы). В зависимости от ядерного спина разрешены (в соответствии с принципом Паули) только четные или только нечетные состояния. Четные состояния и интегралы величин s (статистика Бозе—Эйнштейна), а нечетные состояния и полуинтегралы величин s (статистика Ферми—Дирака) учитываются вместе [21, стр. 135, 172]. Кроме того, ядерно-спиновая часть полной волновой функции сама может быть четной или нечетной: для спина s существует $s(2s+1)$ нечетных и $(s+1)(2s+1)$ четных ядерно-спиновых состояний. Часть волновой функции, исключая ядерный спин, должна подтверждать это, чтобы полная волновая функция была нечетной или четной. Например, если полная волновая функция должна быть четной, а ядерно-спиновое состояние — нечетным, то рассмотренная часть волновой функции должна быть нечетной, чтобы в результате получить четное состояние [21, стр. 135, 172]. Функцию распределения, полученную суммированием всех уровней энергии, соответствующих четному бесспиновому состоянию, обозначим через $Z_2^{(0)}(BE)$, а нечетному состоянию — через $Z_2^{(0)}(FD)$. Для спина s существует дополнительное вырождение, и эти функции распределения должны быть умножены на соответствующие весовые множители. Если полная волновая функция четная, то для составления $Z_2^{(s)}(BE)$ возьмем вклады от $s(2s+1)$ нечетных ядерно-спиновых состояний и $(s+1)(2s+1)$ четных состояний, так что

$$Z_2^{(s)}(BE)=s(2s+1)Z_2^{(0)}(FD)+(s+1)(2s+1)Z_2^{(0)}(BE). \quad (2.92)$$

Аналогично

$$Z_2^{(s)}(FD)=s(2s+1)Z_2^{(0)}(BE)+(s+1)(2s+1)Z_2^{(0)}(FD). \quad (2.93)$$

Для того чтобы применить эти результаты к вириальным коэффициентам, вернемся к (2.47) и заново определим Q_N следующим образом:

$$Q_N^{(s)}=N!\left[V/Z_1^{(0)}\right]^N Z_N^{(s)}. \quad (2.94)$$

Тогда формула (2.62) для второго вириального коэффициента примет вид

$$B=-\frac{N_0}{2V}\frac{\left[Q_2^{(s)}-Q_1^{(s)2}\right]}{(2s+1)^2}. \quad (2.95)$$

Путем подстановки (2.92) и (2.93) в (2.94) и (2.95) получаем уравнения

$$B^{(s)}(BE)=-\frac{N_0}{2V}\left(\frac{s}{2s+1}\right)\left[Q_2^{(0)}(FD)-Q_1^{(0)2}\right]-\frac{N_0}{2V}\left(\frac{s+1}{2s+1}\right)\left[Q_2^{(0)}(BE)-Q_1^{(0)2}\right], \quad (2.96)$$

$$B^{(s)}(FD)=-\frac{N_0}{2V}\left(\frac{s}{2s+1}\right)\left[Q_2^{(0)}(BE)-Q_1^{(0)2}\right]-\frac{N_0}{2V}\left(\frac{s+1}{2s+1}\right)\left[Q_2^{(0)}(FD)-Q_1^{(0)2}\right], \quad (2.97)$$

которые можно записать в общепринятом виде

$$B^{(s)}(BE)=\left(\frac{s}{2s+1}\right)B^{(0)}(FD)+\left(\frac{s+1}{2s+1}\right)B^{(0)}(BE), \quad (2.98)$$

$$B^{(s)}(FD)=\left(\frac{s}{2s+1}\right)B^{(0)}(BE)+\left(\frac{s+1}{2s+1}\right)B^{(0)}(FD). \quad (2.99)$$

Этот простой вывод был предложен Килпатриком [16]. Член $B^{(0)}(FD)$ не является вторым вириальным коэффициентом какого-либо реального газа, так как частицы с нулевым спином не следуют статистике Ферми—Дирака, а просто представляют собой некоторую сумму по уровням энергии.

Рассмотрев со статистической точки зрения вопрос о ядерном спине, вернемся к механической задаче. Действительная и детальная оценка $B^{(0)}(BE)$ и $B^{(0)}(FD)$ в форме, удобной для расчетов, заведет далеко в квантовую механику двух взаимодействующих частиц, поэтому просто процитируем результаты работ [31—36]. Соответствующие точные результаты для третьего вириального коэффициента неизвестны. Начало решения этой сложной проблемы приведено в работах [32—36]. Как и в классическом случае, прежде всего необходима $Z_1^{(0)}$, которую получаем суммированием по переходным энергетическим состояниям одной частицы в сосуде объемом V. Это проще всего сделать для прямоугольного параллелепипеда с ребрами L_1, L_2, L_3, для которого

$$Z_1^{(0)}=\sum_{i_1,\,i_2,\,i_3=1}^{\infty}\exp\left[-\left(\frac{i_1^2}{L_1^2}+\frac{i_2^2}{L_2^2}+\frac{i_3^2}{L_3^2}\right)\frac{h^2}{8mkT}\right]. \quad (2.100)$$

За исключением очень малых объемов при температурах намного ниже 1° K, тройная сумма может быть аппроксимирована интегралом. Тогда

$$Z_1^{(0)}=V/\lambda^3, \quad \lambda=h/(2\pi mkT)^{1/2}, \quad (2.101)$$

что точно совпадает с классическим результатом, определяемым (2.64) и (2.65).

По-видимому, этот результат справедлив для сосудов любой формы, хотя доказательство сделано только для сферического сосуда (для которого необходимо соблюдать осторожность при расчетах [37]). Тогда величина $Z_1^{(s)}$ следует из (2.91) и будет равна $Z_1^{(s)} = (2s+1)V/\lambda^3$.

Следующим шагом является расчет $Q_2^{(0)}$. Это интересно сделать сначала для двух невзаимодействующих частиц. В классическом приближении должно выполняться равенство $Q_2^{(0)} = Q_1^{(0)2}$, и второй вириальный коэффициент обращается в нуль (идеальный газ). Но если частицы подчиняются статистике Бозе—Эйнштейна или Ферми—Дирака, их положение коррелируется соответствующей статистикой даже при отсутствии взаимодействия. В результате получаем [16, 31]

$$Q_2^{(0)}\binom{BE}{FD} - Q_1^{(0)^2} = \pm 2^{-3/2}\lambda^3 V, \qquad (2.102)$$

откуда

$$B^{(s)}_{\text{идеальн}}\binom{BE}{FD} = \mp 2^{-5/2} N_0 \lambda^3/(2s+1). \qquad (2.103)$$

Таким образом, при очень низких температурах даже «идеальный» газ имеет отличный от нуля второй вириальный коэффициент. В соответствии со знаком B газ Бозе—Эйнштейна характеризуется эффективным «притяжением», а газ Ферми—Дирака — эффективным «отталкиванием».

Если взаимодействуют две частицы, то полезно разделить их энергетические состояния на отрицательные и положительные, причем нуль энергии выбирается при бесконечном удалении частиц друг от друга. Отрицательные энергетические состояния образуют дискретный спектр ограниченных состояний, в то время как положительные — сплошной спектр свободных состояний. Тогда $Q_2^{(0)}$ и $B^{(0)}$ можно записать в виде выражения, состоящего из двух частей. Первая часть вычисляется прямым суммированием по дискретным состояниям, вторая — интегрированием по непрерывным состояниям, обычно выражаемая через фазовые сдвиги рассеяния. Этот результат может быть получен обычными квантовомеханическими методами (или с помощью методов теории поля [38]). Окончательные выражения можно представить следующим образом:

$$B^{(0)}(BE) = -2^{1/2} N_0 \lambda^3 \left[\frac{1}{8} + 2 \sum_{l_{\text{четн}}} (2l+1) B_l\right], \qquad (2.104)$$

$$B^{(0)}(FD) = -2^{1/2} N_0 \lambda^3 \left[-\frac{1}{8} + 2 \sum_{l_{\text{нечетн}}} (2l+1) B_l\right], \qquad (2.105)$$

где первый член справа есть вклад за счет идеального газа, уже приведенный в (2.103); l — орбитальное квантовое число ($l=0, 1, 2, \ldots$); B_l — вклад от двойного взаимодействия

$$B_l = \sum_n \exp(-E_{nl}/kT) + (1/\pi) \int_0^\infty \left(\frac{d\eta_l}{d\varkappa}\right) \exp(-\lambda^2\varkappa^2/2\pi)\, d\varkappa. \qquad (2.106)$$

Эти выражения были впервые получены Уленбеком и Бетом [39] и Гроппером [40]. В (2.106) E_{nl} — энергия связи возможного предельного состояния для данного l, которая должна быть получена из решения радиального волнового уравнения для отрицательных энергий (обычно численным интегрированием). Величина η_l под знаком интеграла представляет собой фазовый сдвиг, определяемый из решения радиального уравнения для положительных энергий (обычно также численным интегрированием), и $\varkappa$ — волновое число относительного движения, связанное с кинетической энергией этого движения как $\varkappa = \mu v/\hbar$ или $\hbar^2\varkappa^2 = 2\mu E$, где μ — приведенная масса сталкивающихся пар. Другими словами, величины E_{nl} и $\eta_l(\varkappa)$ определяются решением следующего дифференциального уравнения для каждого значения l:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{d^2}{dr^2}(r\Psi_l) + \left[\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{l(l+1)}{r^2} + u(r)\right](r\Psi_l) = E_l(r\Psi_l). \qquad (2.107)$$

Для отрицательных E_l возможны только дискретные значения, которые обозначаются индексом n [это E_{nl} из уравнения (2.106)]; для положительных E_l — непрерывные значения, которые представлены в виде непрерывной функции $\varkappa = (2\mu E_l)^{1/2}/\hbar$. Величины $\eta_l(\varkappa)$, получаемые из асимптотического решения для $r\Psi_l$ (т. е. решения при $r \to \infty$), определяются как

$$r\Psi_l \to \sin\left[\varkappa r - \frac{1}{2} l\pi + \eta_l(\varkappa)\right]. \qquad (2.108)$$

Условия нормировки для $r\Psi_l$ выбирают таким образом, что $\eta_l = 0$, если $u(r) = 0$.

Значения E_{nl} и $\eta_l(\varkappa)$ в общем случае находят численным интегрированием, за исключением очень простых форм потенциала $u(r)$. Отмеченное обстоятельство накладывает ограничения на практическое использование уравнений (2.104) и (2.105), так как число членов суммирования по l при допустимой точности расчета резко возрастает с увеличением температуры и массы. В связи с этим и объем чисто вычислительной работы растет очень быстро и становится недопустимо большим. Даже при

4*

использовании быстродействующих ЭВМ и для случая легких газов, например изотопов гелия, практическое ограничение наступает при нескольких десятках градусов Кельвина. При более высоких температурах лучшим решением проблемы иногда является классическое решение с введением квантовой поправки, т. е. использование выражения для B в виде ряда по степеням постоянной Планка. Это приближение обсуждается в следующем разделе.

Как уже упоминалось, в настоящее время не существует точных результатов для третьего вириального коэффициента, аналогичных (2.104)—(2.106). В общем виде известна лишь идеальногазовая поправка [32, 33], которую для BE и FD частиц спина s можно записать как

$$C^{(s)}_{\text{идеальн}}\begin{pmatrix} BE \\ FD \end{pmatrix} = -2\left(3^{-5/2} - 2^{-4}\right) N_0^2\lambda^6/(2s+1)^2, \qquad (2.109)$$

$$C^{(s)}_{\text{идеальн}}\begin{pmatrix} BE \\ FD \end{pmatrix} = -0{,}1056\left[B^{(s)}_{\text{идеальн}}\right]^2. \qquad (2.110)$$

Идеальногазовый вклад очень мал и, возможно, пренебрежим, за исключением, быть может, гелия при температурах много ниже 1° К. Самые общие результаты для C получены Рейнером [35], который, используя метод Фаддеева, свел задачу к вычислению парных интегралов и нескольких квадратур. При таких вычислениях возникают огромные трудности, однако в настоящее время такие приближения крайне необходимы. Большинство вычислений основывается на разложении через двойные взаимодействия или амплитуды рассеяния двух частиц [32, 34, 36], предложенном Ли и Янгом [41]. Интересный вопрос был поднят Пайсом и Уленбеком [32]. Известно, что второй вириальный коэффициент полностью определяется через энергию предельного состояния и фазовый сдвиг рассеяния. Можно ли высшие вириальные коэффициенты также определить через предельные состояния и через характеристики по рассеянию? Ответ до сих пор остается неопределенным даже для третьего вириального коэффициента.

Чисто квантовомеханические методы, рассматриваемые в этом разделе, необходимы только для изотопов гелия и водорода. Для других газов вполне достаточным является классическое приближение, иногда с небольшой квантовой поправкой, рассмотренной в разд. 2.7. Первые расчеты вторых вириальных коэффициентов He^3 и He^4 при очень низких температурах с помощью методов, обсуждаемых в этом разделе, были выполнены Масси и Букингемом [42] и де Буром [43]. Благодаря использованию быстродействующих ЭВМ появилась возможность повторить и расширить эти расчеты с большей точностью [44]. Расчеты для водорода оказались более сложными, чем для гелия, по двум причинам: 1) межмолекулярный потенциал является несферическим; 2) молекулы водорода существуют в орто- и пара-состояниях. Таким образом, водород ведет себя как смесь, и каждый тип взаимодействия характеризуется своей симметрией: орто-орто, пара-пара и орто-пара. Эти проблемы впервые были рассмотрены Мияко [45], а позже более детально обсуждались в работах [46—50]. Используя результаты для смесей, приведенные в разд. 2.8, для второго вириального коэффициента смеси орто-пара можно написать выражение

$$B = x_o^2 B_{oo} + x_p^2 B_{pp} + 2x_o x_p B_{op}, \qquad (2.111)$$

где x_o и x_p — мольные доли; B_{ij} — вириальный коэффициент, относящийся к взаимодействию между компонентами i и j. В проведенных до сих пор подробных расчетах не учитывается несферический характер потенциала. В этом случае B_{ij} для H_2 выразится через $B^{(0)}$ из (2.104) и (2.105) как [45—50]

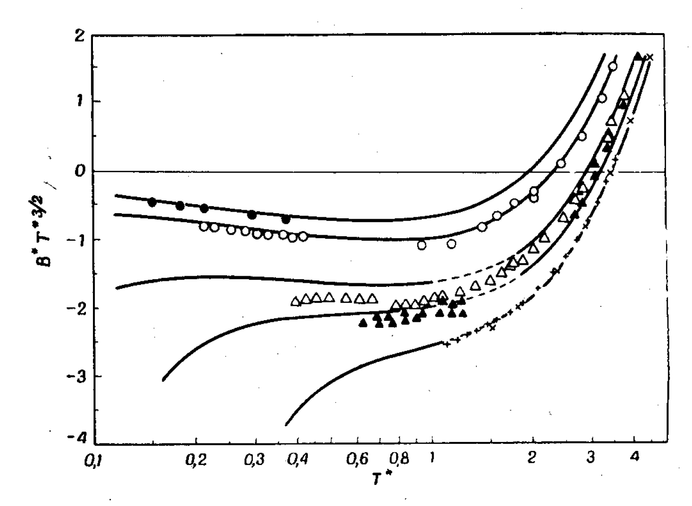
$$\begin{aligned} B_{oo} &= \frac{5}{9} B^{(0)}(BE) + \frac{4}{9} B^{(0)}(FD), \\ B_{pp} &= B^{(0)}(BE), \\ B_{op} &= \frac{1}{2} B^{(0)}(BE) + \frac{1}{2} B^{(0)}(FD) \end{aligned} \qquad (2.112)$$

и для D_2 как [50]

$$\begin{aligned} B_{pp} &= \frac{5}{9} B^{(0)}(BE) + \frac{4}{9} B^{(0)}(FD), \\ B_{oo} &= \frac{7}{12} B^{(0)}(BE) + \frac{5}{12} B^{(0)}(FD), \\ B_{op} &= \frac{1}{2} B^{(0)}(BE) + \frac{1}{2} B^{(0)}(FD). \end{aligned} \qquad (2.113)$$

$B^{(0)}$ для H_2 и D_2, конечно, не равны, за исключением классического приближения, так как их массы неодинаковы. Для изотопов гелия получено лучшее соответствие между результатами расчета и экспериментальными значениями второго вириального коэффициента при низких температурах, чем для изотопов водорода. Это можно объяснить несферичностью потенциала для водорода, но этот фактор очень трудно учесть численно [47—50]. Степень соответствия теории и эксперимента иллюстрируется на фиг. 2.1. В безразмерных координатах $B^*T^{*3/2}$ и $\lg T^*$ представлены результаты для He^3, He^4, H_2, D_2 и для классических газов Ar и N_2. Звездочки означают, что B становится безразмерным после деления на $^2/_3\pi N_0\sigma^3$, а T — после деления на ε/k (где σ —

так называемый диаметр столкновения, ε/k — глубина потенциальной ямы). (Для потенциала Леннарда-Джонса (12—6) использовались $\sigma=2{,}556$ Å и $\varepsilon/k=10{,}22°$ K для гелия [43, 44] и $\sigma=2{,}928$ Å и $\varepsilon/k=37{,}00°$ K для водорода [47].) Множитель $T^{3/2}$ снимает низкотемпературную особенность, обусловленную идеальногазовым вкладом в B, приведенным в (2.103). Из графика видно, что отклонения от классической кривой значительны и



Фиг. 2.1. Квантовые поправки для вторых вириальных коэффициентов — теоретическая зависимость $B^*T^{*3/2}$ от $\lg T^*$ для He^3, He^4, H_2, D_2 и классических газов.

Экспериментальные данные: ● He^3; ○ He^4; △ H_2; ▲ D_2; + Ar; × N_2.

возрастают с уменьшением температуры и молекулярной массы. Крутой подъем высокотемпературных ветвей кривых рассчитывали с помощью рядов по степеням h, которые будут обсуждаться в следующем разделе. Два метода, один из которых рассмотрен здесь, а второй рассматривается ниже, дают кривые, которые хорошо согласуются друг с другом.

2.7. ВИРИАЛЬНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ В ПОЛУКЛАССИЧЕСКОМ ПРИБЛИЖЕНИИ; ЭФФЕКТ ВНУТРЕННИХ СТЕПЕНЕЙ СВОБОДЫ

Как видно из предыдущего раздела, оценка вириальных коэффициентов чисто квантовомеханическими методами достаточно сложна по сравнению с классическими методами. Поэтому представляется целесообразным развить метод расчета, основанный на классическом приближении, и затем ввести к нему дополнительные члены. Короче говоря, решение следует искать в виде ряда по степеням постоянной Планка h. В лучшем случае это решение будет точным до довольно низких температур, достаточно хорошо согласуясь с верхним пределом полного квантовомеханического решения. С другой стороны, оно будет достаточно точным при интерполяции в переходную область, где оба метода не дают удовлетворительного решения. Такой подход часто называется полуклассическим.

Очевидно, что полуклассическое решение следует искать в виде разложения по степеням $\hbar$ (методом ВКБ [51]), подставляя его в квантовые формулы разд. 2.6 и используя формулу Эйлера—Маклорена для замены суммирования по l интегрированием. Такой метод можно осуществить, но это будет неправильно тактически, так как для этого потребуется решение сложной квантовомеханической задачи, чтобы получить ее простое приближение. Кроме того, этим методом не удастся получить полуклассические результаты для третьего вириального коэффициента, так как для него нет точного квантовомеханического решения. Более целесообразно вернуться к Z_N или Q_N и представить их в виде ряда по степеням $\hbar$. Это можно осуществить с помощью нескольких независимых математических методов. Вместо того чтобы искать разрешенные уровни энергии системы с помощью решения волнового уравнения и затем суммированием получить Q_N, перейдем сначала от суммирования к интегрированию по всему фазовому пространству аналогично классическому фазовому интегралу Гиббса, затем разложим этот интеграл в ряд по h. Тогда первый его член будет классическим фазовым интегралом. Для получения такого разложения были использованы различные математические методы, включая метод, основанный на использовании матрицы плотности, траекторные интегралы, функции Грина, а также и другие методы, обычно применяемые в квантовой теории поля. Такое разложение впервые было выполнено Вигнером [52] и затем Уленбеком и Гроппером [53]. Удобная модификация этого метода была развита Кирквудом [54], Уленбеком и Бетом [39] и Гроппером [40], рассчитавшими квантовую поправку для B через член h^4 для сферических потенциалов. Особенностью разложения Вигнера—Кирквуда является то, что в нем имеются только четные степени h, и, таким образом, выражения для вириальных коэффициентов представляют собой ряды по h^2. Используя такое разложение, Кихара, Мидзуно и Шидзуме [55] рассчитали третью квантовую поправку для B и первую квантовую поправку для C. Йокота [56] рассчитал вторую квантовую поправку для C, а Ким и Гендерсон [57] — первую квантовую поправку для D применительно к потенциалу Леннарда-Джонса (12—6). Для разложения Вигнера—Кирквуда необходимо аналитическое описание

потенциальной функции, что неудобно для таких потенциальных моделей, как жесткие сферы или прямоугольные ямы.

В случае сферического потенциала $u=u(r)$ разложение Вигнера—Кирквуда дает для второго вириального коэффициента следующие выражения:

$$B=B_{\text{класс}}+(\hbar^2/2\mu)\,B_1+(\hbar^2/2\mu)^2 B_2+ \\ +(\hbar^2/2\mu)^3 B_3+\ldots+B_{\text{идеальн}}, \qquad (2.114)$$

где

$$B_{\text{класс}}=-2\pi N_0\int_0^\infty \left(e^{-u/kT}-1\right) r^2\,dr= \\ =-\frac{2\pi N_0}{3kT}\int_0^\infty e^{-u/kT}(u')\,r^3\,dr, \qquad (2.115)$$

$$B_1=\frac{\pi N_0}{6\,(kT)^3}\int_0^\infty e^{-u/kT}(u')^2 r^2\,dr, \qquad (2.116)$$

$$B_2=-\frac{\pi N_0}{6\,(kT)^4}\int_0^\infty e^{-u/kT}\left[\frac{(u'')^2}{10}+\frac{(u')^2}{5r^2}+\frac{(u')^3}{9kTr}- \\ -\frac{(u')^4}{72\,(kT)^2}\right] r^2\,dr, \qquad (2.117)$$

$$B_3=\frac{\pi N_0}{6\,(kT)^5}\int_0^\infty e^{-u/kT}\left[\frac{(u''')^2}{140}+\frac{3\,(u'')^2}{70r^2}+\frac{(u'')^3}{126kT}+\frac{(u')\,(u'')^2}{30kTr}+ \\ +\frac{2\,(u')^3}{315kTr^3}-\frac{(u')^2\,(u'')^2}{120\,(kT)^2}-\frac{(u')^4}{1080\,(kT)^2 r^2}- \\ -\frac{(u')^5}{360\,(kT)^3\,r}+\frac{(u')^6}{4320\,(kT)^4}\right] r^2\,dr, \qquad (2.118)$$

$$B_{\text{идеальн}}\begin{pmatrix}BE\\FD\end{pmatrix}=\mp(\hbar^2/2\mu)^{3/2}\left[\frac{1}{2}N_0\,(\pi/kT)^{3/2}\right] f(\lambda)/(2s+1) \qquad (2.119)$$

и

$$u'=\frac{du}{dr},\quad u''=\frac{d^2u}{dr^2},\quad u'''=\frac{d^3u}{dr^3}.$$

В этих выражениях $\mu=m_1m_2/(m_1+m_2)$ — приведенная масса пары молекул и $\hbar=h/2\pi$. Первый член $B_{\text{класс}}$ есть составляющая второго вириального коэффициента в классическом приближении, которая совпадает с приведенной в уравнениях (2.72) и (2.73).

Небольшой член $B_{\text{идеальн}}$, представляющий идеальногазовый вклад, совпадает с приведенным в (2.103), за исключением фактора $f(\lambda)$, который равен единице при больших λ (низкие температуры) и быстро падает до нуля при малых λ (высокие температуры) [58]. Выражение (2.114) справедливо также для второго вириального коэффициента B_{12}, подробно обсуждаемого

в разд. 2.8, не считая $B_{\text{идеальн}}$, который равен нулю для пары разных молекул. Представление о сходимости рядов можно получить из табл. 2.2, основанной на численных расчетах для потенциала Леннарда-Джонса (12—6) с $f(\lambda)=1$ [55]. В этой таблице приведены некоторые числовые результаты. Можно видеть, что при высоких температурах сходимость является удовлетворительной даже для легких газов, например гелия. Ее можно считать удовлетворительной при всех температурах для таких тяжелых газов, как неон, но для гелия сходимость становится очень плохой при температурах намного ниже 40° К. Существует, однако, причина подозревать, что ряд (2.114) только асимптотически сходится при любых температурах. В последних двух колонках табл. 2.2 (там, где это возможно) проведено сравнение полуклассического и чисто квантовомеханического методов, которое показывает удовлетворительное совпадение результатов.

Таблица 2.2

Величины квантовомеханических поправок ко второму вириальному коэффициенту (*см³/моль*)

Газ	kT/ε	T, ° K	$B_{\text{класс}}$	$\frac{\hbar^2}{2\mu}B_1$	$\left(\frac{\hbar^2}{2\mu}\right)^2 B_2$	$\left(\frac{\hbar^2}{2\mu}\right)^3 B_3$	$B_{\text{идеальн}}$ [1]	$B_{\text{расч}}$: полуклассический метод [2]	$B_{\text{расч}}$: квантовомеханический метод [3]
He^3	2	20,44	—13,22	19,99	—13,54	20,80	0,58	14,61	0,61
	4	40,88	+2,432	6,511	—1,724	1,258	0,206	8,68	7,85
	6	61,32	+6,804	3,658	—0,581	0,280	0,112	10,27	10,04
He^4	2	20,44	—13,22	15,02	—7,65	8,83	—0,76	2,22	—2,13
	4	40,88	+2,432	4,893	—0,973	0,534	—0,269	6,62	+6,67
	6	61,32	+6,804	2,749	—0,328	0,119	—0,146	9,20	+9,34
Ne	1	35,6	—66,52	3,83	—0,27	0,03	—0,03	—62,96	—
	2	71,2	—16,45	0,92	—0,02	0,00	—0,01	—15,56	—
	4	142,4	+3,025	0,300	—0,003	0,000	—0,004	+3,32	—
	6	213,6	+8,463	0,169	—0,001	0,000	—0,002	+8,63	—

[1] Рассчитано при $f(\lambda)=1$.
[2] Уравнение (2.114).
[3] Данные взяты из работы [44].

Следует отметить, что второй вириальный коэффициент He^4 при низких температурах рассчитан непосредственно с помощью квантовомеханической коррелятивной функции второго порядка, аналогичной радиальной функции распределения $g(r)$, обсуждаемой в разд. 2.1 [59]. Преимуществом этого метода является

очевидное уменьшение $B_{\text{идеальн}}$ при высоких температурах. Соответствие между численными результатами, полученными двумя методами расчета, вполне удовлетворительно.

Разложение Вигнера—Кирквуда также использовали для того, чтобы показать, что квантовомеханические аналоги групповых интегралов Майера (разд. 2.4) не имеют успеха, как в классическом случае [60]. Несостоятельность проявляется впервые при члене порядка h^4.

Разложение Вигнера—Кирквуда для неаналитических потенциалов непригодно. Несостоятельность, проявляющаяся в более скрытом виде, чем появление производных потенциалов в уравнениях (2.116)—(2.118), заключается в потере членов нечетных степеней h в разложении для вириальных коэффициентов. Другими словами, квантовая поправка для h^2 не является аналитической, как можно было бы ожидать из разложения Вигнера—Кирквуда. Хотя Уленбек и Бет [39] уже давно оценили для жестких сфер порядок коэффициента, стоящего перед h, общая форма разложения Вигнера—Кирквуда не была реализована в течение многих лет [61—61в]. Первые четыре поправочных члена через h^k для жестких сфер известны точно [61б, 61в], а следующий член известен приближенно из численных расчетов [61а]. Если ввести длину волны де Бройля $\lambda = h/(2\pi mkT)^{1/2}$ и диаметр сферической молекулы σ, то результат будет иметь вид

$$B = B_{\text{класс}}\left[1 + \frac{3}{2\sqrt{2}}\left(\frac{\lambda}{\sigma}\right) + \frac{1}{\pi}\left(\frac{\lambda}{\sigma}\right)^2 + \frac{1}{16\pi\sqrt{2}}\left(\frac{\lambda}{\sigma}\right)^3 - \frac{1}{105\pi^2}\left(\frac{\lambda}{\sigma}\right)^4 + \ldots\right]. \quad (2.120)$$

Эти полуклассические квантовые поправки часто относят к «дифракционным эффектам», так как они включают отношение длины волны де Бройля к диаметру молекулы. На ошибочность такой интерпретации указывает существование квантовых поправок применительно к модели одномерного газа, состоящего из жестких линейных сегментов [62], хотя дифракция не может происходить в одном измерении. Поправки действительно появляются из-за «исключенного» объема, что можно доказать простым физическим аргументом. Исключенный объем можно учесть, уменьшая объем сосуда на величину, пропорциональную объему, занимаемому самими молекулами:

$$p = \frac{RT}{v - b} = \frac{RT}{v}\left(1 + \frac{b}{v} + \frac{b^2}{v^2} + \ldots\right), \quad (2.121)$$

где $b = (2\pi N_0/3)\sigma^3$ — поправка Ван-дер-Ваальса на собственный объем молекул. Это выражение является строгим в одном измерении и всего лишь приближением в двух и трех измерениях

из-за эффекта наложения. Квантовомеханический эффект состоит в увеличении среднего расстояния между сферами, находящимися в контакте, приблизительно на $^1/_4$ их относительной длины волны де Бройля. Причиной является то, что волновая функция должна обращаться в нуль на поверхности сферы, и наиболее вероятное положение будет соответствовать первому максимуму, отстоящему на $^1/_4$ длины волны. Таким образом, эффективный диаметр сферы

$$\sigma_{\text{эфф}} \approx \sigma + \frac{1}{4}\,\frac{h}{(2\pi\mu kT)^{1/2}} = \sigma\left(1 + \frac{\sqrt{2}}{4}\,\frac{\lambda}{\sigma}\right), \quad (2.122)$$

а эффективный объем молекул

$$b_{\text{эфф}} \approx b\left(1 + \frac{\sqrt{2}}{4}\,\frac{\lambda}{\sigma}\right)^3.$$

Путем подстановки в (2.121) получаем уравнение

$$B = B_{\text{класс}}\left[1 + \frac{3}{2\sqrt{2}}\left(\frac{\lambda}{\sigma}\right) + \frac{3}{8}\left(\frac{\lambda}{\sigma}\right)^2 + \frac{1}{16\sqrt{2}}\left(\frac{\lambda}{\sigma}\right)^3\right]. \quad (2.123)$$

Первый поправочный член является точным, второй — слишком большим из-за коэффициента $3\pi/8 = 1{,}18$, а третий также слишком велик из-за коэффициента, равного π, который находится в хорошем соответствии для такого простого аргумента и показывает, что волновая дифракция не рассматривается как физическое явление.

Разложение Вигнера—Кирквуда для третьего вириального коэффициента приводит к выражению

$$C = C_{\text{класс}} + (\hbar^2/m)\,C_1 + (\hbar^2/m)^2\,C_2 + \ldots + C_{\text{идеальн}}, \quad (2.124)$$

где $C_{\text{класс}}$ — вклад в третий вириальный коэффициент в классическом приближении, приведенный в (2.77); $C_{\text{идеальн}}$ — идеальногазовый вклад, приведенный в (2.109) и (2.110); m — масса одной молекулы (но не приведенная масса пары взаимодействующих молекул, как в выражении для B). Идеальногазовый вклад можно записать следующим образом:

$$C_{\text{идеальн}} = -(\hbar^2/m)^3\left[16\left(3^{-5/2} - 2^{-4}\right)N_0^2(\pi/kT)^3\right]/(2s+1)^2. \quad (2.125)$$

Вполне вероятно, что $C_{\text{идеальн}}$ должно быть умножено на коэффициент, подобный $f(\lambda)$ в уравнении (2.119), но это не доказано [58]. Первая поправка C_1 равна

$$C_1 = 8B_{\text{класс}}B_1 + \frac{2(\pi N_0)^2}{9(kT)^3}\int\int\int (A_{12} + A_{13} + A_{23}) \times r_{12}r_{13}r_{23}\,dr_{12}\,dr_{13}\,dr_{23}, \quad (2.126)$$

где

$$A_{12} = \left[(u'_{12})^2 + (u'_{13})(u'_{23})\cos\theta_3\right]e^{-(u_{12}+u_{13}+u_{23})/kT} - (u'_{12})\,e^{-u_{12}/kT} \quad (2.127)$$

и $u'_{ij} = du_{ij}/dr_{ij}$, а выражения для A_{13} и A_{23} аналогичны (2.127). Интегрирование ведется по всем величинам r_{12}, r_{13}, r_{23}, образующим стороны треугольника. Угол θ_3 в (2.127) представляет собой угол между сторонами треугольника r_{13} и r_{23} (т. е. угол молекулы номер 3). Это выражение явно предполагает парную аддитивность межмолекулярных сил. Выражения для C_1 и C_2 без этого предположения предложил Йокота [56], но они не записаны здесь из-за сложности и невозможности их численного использования. Некоторое представление о числовых величинах можно составить по данным табл. 2.3 для тех же газов, что и в табл. 2.2. Данные взяты из таблицы значений, полученных Кихарой [26]. На основании приведенных результатов можно сделать предположение, что сходимость полуклассического выражения для C лучше, чем для B.

Таблица 2.3

Величины квантовомеханических поправок к третьему вириальному коэффициенту ($см^6/моль^2$)

Газ	kT/ε	T, °K	$C_{класс}$	$\left(\frac{h^2}{m}\right) C_1$	$C_{идеальн}$
He^3	2	20,44	194	96	—0,036
	4	40,88	145	67	—0,004
	6	61,32	137	46	—0,001
He^4	2	20,44	194	72	—0,061
	4	40,88	145	50	—0,008
	6	61,32	137	35	—0,002
Ne	1	35,6	295	17	—0,000
	2	71,2	300	5,5	—0,000
	4	142,4	224	3,8	—0,000
	6	213,6	211	2,7	—0,000

Все предыдущие поправки относятся к сферическим потенциалам. Для несферических потенциалов существует другая квантовая поправка вследствие квантования вращательной энергии, которая также может быть получена в виде ряда по степеням h [63, 64]. В действительности параметром разложения является $\hbar^2/I$, где I — момент инерции, и, таким образом, поправка на вращение важна только для молекул, имеющих малый момент инерции. Практически это значит, что она существенна только для изотопов водорода и для гидридов. Полное разложение Вигнера—Кирквуда, включая квантовые поправки на поступательное и вращательное движение (обозначаемые соответственно индексами t и r), имеет вид

$$B = B_{класс} + (\hbar^2/m) B_{t1} + (\hbar^2/m)^2 B_{t2} + \ldots + B_{идеальн} + (\hbar^2/I) B_{r1} + (\hbar^2/I)^2 B_{r2} + \ldots . \qquad (2.128)$$

Оно строго применимо только к существенно линейным молекулам, так как содержит только один момент инерции. Поправки для $B_{класс}$ и B_t содержат вклады от угловой зависимости, поэтому они не идентичны соответствующим членам для сферически симметричного потенциала, приведенным в уравнениях (2.115)—(2.118). Для $u = u(r, \theta_1, \theta_2, \phi_2 - \phi_1)$ выражения принимают вид

$$B_{класс} = -\frac{N_0}{4} \int_0^\infty \int_{(\Omega)} (e^{-u/kT} - 1) r^2 \, dr \, d\Omega, \qquad (2.129)$$

$$B_{t1} = \frac{N_0}{48 (kT)^3} \int_0^\infty \int_{(\Omega)} e^{-u/kT} \left(\frac{\partial u}{\partial r}\right)^2 r^2 \, dr \, d\Omega, \qquad (2.130)$$

$$B_{r1} = \frac{N_0}{96 (kT)^3} \int_0^\infty \int_{(\Omega)} e^{-u/kT} \left[\left(\frac{\partial u}{\partial \theta_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial \theta_2}\right)^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta_1} \left(\frac{\partial u}{\partial \phi_1}\right)^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta_2} \left(\frac{\partial u}{\partial \phi_2}\right)^2\right] r^2 \, dr \, d\Omega, \qquad (2.131)$$

где

$$\int_{(\Omega)} d\Omega = \int_0^\pi \sin\theta_1 \, d\theta_1 \int_0^\pi \sin\theta_2 \, d\theta_2 \int_0^{2\pi} d(\phi_2 - \phi_1). \qquad (2.132)$$

Это выражение для $B_{класс}$ аналогично приведенному в (2.90), а выражение для B_{t1} подобно результату для сферических потенциалов, представленных в (2.116), если $u = u(r)$. Поправки более высокого порядка B_{t2} и B_{r2} были выведены Ван Чангом [64], но здесь они не приводятся. Соответствующие квантовые поправки на вращательное движение для C еще никем не выводились.

Для иллюстрации рассматриваемых величин в табл. 2.4 приведены некоторые числовые результаты для H_2 и D_2. Значения $B_{класс}$, B_{t1}, B_{t2} и $B_{идеальн}$ рассчитаны для эффективного сферического потенциала Леннарда-Джонса (12—6) с $f(\lambda) = 1$ [47]; вращательные члены B_{r1} и B_{r2} рассчитаны Ван Чангом [64] для модели

$$u = -a/r^6 + b/r^{12} + c(\cos^2\theta_1 + \cos^2\theta_2)/r^{12}, \qquad (2.133)$$

которая является потенциалом Леннарда-Джонса (12—6) с дополнительным отталкивательным членом r^{-12}, зависящим от углов. Для сравнения в табл. 2.4 приведены некоторые экспериментальные значения [65]. Оказалось, что сходимость для членов квантовой поправки на вращательное движение подобна членам квантовой поправки на поступательное движение, причем при низких температурах она ухудшается.

Таблица 2.4

Величины квантовомеханических поправок ко вторым вириальным коэффициентам для H_2 и D_2 (*см³/моль*)

Газ	T, °K	$B_{класс}$	$\frac{\hbar^2}{m} B_{t1}$	$\left(\frac{\hbar^2}{m}\right)^2 B_{t2}$	$\frac{\hbar^2}{T} B_{r1}$	$\left(\frac{\hbar^2}{T}\right)^2 B_{r2}$	$B_{идеальн}$ [1]	B расчет [2]	B эксперимент [3]
H_2	123	—0,69	4,26	—0,60	1,00	—0,42	—0,14	3,41	2,63
	223	+10,28	1,72	—0,09	0,28	—0,07	—0,06	12,06	11,97
	323	13,76	1,05	—0,03	0,15	—0,02	—0,03	14,88	14,87
	423	15,26	0,74	—0,02	0,08	—0,00	—0,02	16,04	16,08
D_2	123	—0,69	2,13	—0,15	0,50	—0,21	—0,05	1,53	1,79
	223	+10,28	0,86	—0,02	0,14	—0,04	—0,02	11,20	11,53
	323	13,76	0,52	—0,01	0,08	—0,01	—0,01	14,33	14,38
	423	15,26	0,37	—0,00	0,04	—0,00	—0,01	15,66	15,54

[1] Рассчитано при $f(\lambda)=1$.
[2] Уравнение (2.128).
[3] Данные взяты из работы [65]. Экспериментальная ошибка составляет примерно 0,15 *см³/моль*.

Баблоянц [66] отмечает, что существует вторая вращательная квантовая поправка для гетероядерных молекул благодаря взаимодействию между поступательным и вращательным движением. Для двухатомных молекул, состоящих из атомов с массой m_1 и m_2, эффект пропорционален $(m_1-m_2)^2/m_1m_2$ и, вероятно, будет давать очень небольшой вклад в вириальные коэффициенты. Однако до настоящего времени не было выполнено количественных расчетов, которые могли бы помочь выяснить этот вопрос.

Несферические потенциалы обычно связываются с двухатомными или многоатомными молекулами, для которых можно ожидать квантовую поправку на нулевые колебания, ангармоничность колебаний и центробежное растяжение. Фиксированные нулевые колебания оказываются постоянной поправкой и поэтому входят в эффективный потенциал. Это можно заметить по разности эффективных потенциалов для изотопов, например H_2 и D_2. Этот эффект впервые был рассмотрен Беллом [67] и позже де Буром [68]. Де Бур, рассчитав влияние нулевой энергии на поля отталкивания H_2 и D_2, обнаружил только небольшое влияние на вторые вириальные коэффициенты. Он показал также, что центробежное растяжение влияет на H_2 и D_2 аналогичным образом и не проявляется как различие между H_2 и D_2. С другой стороны, эта поправка проявляется как различие между орто- и пара-модификациями H_2 и D_2, так как они занимают

различные вращательные уровни. Этот эффект был рассчитан Кнаапом и Бинаккером [69]. Все эти эффекты малы и интересны в основном для модификаций водорода, по которым в настоящее время имеются точные экспериментальные данные. Вероятно, они пренебрежимо малы для остальных систем, встречающихся на практике. Как это ни странно, наблюдаемое различие в свойствах H_2 и D_2 обусловлено их различной поляризуемостью (поэтому их межмолекулярные силы не совсем одинаковы) а не различными квантовыми эффектами на их поступательное, вращательное и колебательное движение [69]. Однако различная поляризуемость вызвана различием в значениях энергии колебаний в нулевом состоянии. Это различие в межмолекулярных силах, по-видимому, будет существенным при анализе экспериментальных значений вторых вириальных коэффициентов и транспортных свойств [65, 69, 70].

Прямой эффект ангармоничности для водорода, вероятно, пренебрежимо мал [67, 68], а для других молекул этот вклад ощутим для вириальных коэффициентов только вблизи диссоциационного предела (который обычно имеет место при высоких температурах). В таких случаях газ, может быть, лучше рассматривать как диссоциированный на атомы и ввести поправку на колебательно возбужденные двухатомные молекулы через второй вириальный коэффициент [30].

В заключение следует отметить, что полуклассический расчет вириальных коэффициентов достаточно хорошо обоснован, хотя во многих случаях желательно было бы провести более подробные численные расчеты.

2.8. СМЕСИ ГАЗОВ

Вириальные коэффициенты для смесей газов легко получить, используя большую функцию распределения. Например, для двухкомпонентной смеси большая функция распределения имеет вид

$$\Xi=\sum_{N_1=0}^{\infty}\sum_{N_2=0}^{\infty} Z_{N_1N_2}\, e^{N_1\mu_1/kT}\, e^{N_2\mu_2/kT}, \qquad (2.134)$$

где $Z_{N_1N_2}$ — функция распределения для канонического ансамбля, состоящего из N_1 молекул типа 1 и N_2 молекул типа 2 в объеме V при температуре T. Далее вывод осуществляется так же, как и в разд. 2.4 для однокомпонентных газов, хотя теперь нужно уже использовать двойной степенной ряд по z_1 и z_2, где z_1 и z_2 — действительные числа плотности компонентов. В результате снова получаем вириальное уравнение состояния, но с

$$\overline{N}=\overline{N}_1+\overline{N}_2 \qquad (2.135)$$

или $n=n_1+n_2$ в молярных единицах и с вириальными коэффициентами, которые зависят от состава смеси следующим образом:

$$B_{см}=x_1^2B_{11}+2x_1x_2B_{12}+x_2^2B_{22},$$
$$C_{см}=x_1^3C_{111}+3x_1^2x_2C_{112}+3x_1x_2^2C_{122}+x_2^3C_{222}$$
и т. д., (2.136)

где B_{11} и B_{22} — вторые вириальные коэффициенты чистых компонентов; x_1 и x_2 — их мольные доли[1], B_{12} — второй вириальный коэффициент, учитывающий взаимодействие между молекулой типа 1 и молекулой типа 2 в объеме V при температуре T. Таким образом, B_{12} выражает отклонение от идеальности вследствие взаимодействия между одной молекулой типа 1 и одной молекулой типа 2. Аналогично C_{111} и C_{222} представляют собой третьи вириальные коэффициенты чистых компонентов, C_{112} выражает отклонение от идеальности вследствие взаимодействия двух молекул типа 1 и одной молекулы типа 2 и т. д. Эти выражения справедливы как в классической, так и в квантовой механике. Однако здесь уже не существует проблемы симметрии при квантовых расчетах членов, подобных B_{12}, так как рассматриваются неоднородные молекулы (см., например, работу [44] или [71], в которых рассчитываются вторые вириальные коэффициенты смесей He^3 и He^4).

Для многокомпонентной смеси вывод так же прост. Для смеси, состоящей из ν компонентов,

$$\overline{N}=\sum_{i=1}^{\nu}\overline{N}_i \qquad (2.137)$$

или $n=\sum n_i$ в молярных единицах, и вириальные коэффициенты смеси могут быть записаны в виде

$$B_{см}=\sum_{i=1}^{\nu}\sum_{j=1}^{\nu}x_ix_jB_{ij},$$

$$C_{см}=\sum_{i=1}^{\nu}\sum_{j=1}^{\nu}\sum_{k=1}^{\nu}x_ix_jx_kC_{ijk},$$

$$D_{см}=\sum_{i=1}^{\nu}\sum_{j=1}^{\nu}\sum_{k=1}^{\nu}\sum_{l=1}^{\nu}x_ix_jx_kx_lD_{ijkl}$$

и т. д. (2.138)

Эти выражения являются общими, а формулы, полученные ранее в настоящей главе для вириальных коэффициентов однокомпонентных газов, можно непосредственно применять для расчета индивидуальных коэффициентов B_{ij}, C_{ijk}, D_{ijkl}, ... без всяких предварительных изменений (исключая обозначения молекул).

[1] Мольные доли не должны отличаться от $x=\overline{N}/V$ (разд. 2.4), представляющего собой среднюю плотность, или среднее число молекул в 1 $см^3$.

2.9. ВИРИАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ КАК ПРОБЛЕМА ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОЙ АССОЦИАЦИИ

Одним из самых старых и простых подходов к проблеме составления уравнения состояния реального газа является квазихимический, который может быть сформулирован следующим образом. Каждый газ можно рассматривать как идеальный, представляющий собой смесь групп молекул. Таким образом, *эффективное* число молекул будет равно числу групп молекул.

В большинстве ранних работ по этому вопросу рассматривается отклонение от идеальности за счет образования групп из двух молекул (краткий обзор этих работ сделан Битти и Штокмайером [72]), однако обобщить проблему на группы любых размеров довольно просто [73]. Если N_j — число групп, содержащих j молекул, то можно написать следующее простое выражение для многокомпонентной смеси идеальных газов, состоящей из различных j-групп:

$$pV=kT\sum N_j, \qquad (2.139)$$

где

$$\sum jN_j=N. \qquad (2.140)$$

Величину N_j затем выражаем, как это принято в химии, через константу равновесия K_j для образования j-группы из j простых молекул:

$$K_j=p_j/(p_1)^j, \qquad (2.141)$$

где p_j — парциальное давление j-группы, рассчитываемое по правилу Гиббса—Дальтона:

$$p_j=N_jkT/V. \qquad (2.142)$$

Теперь уравнение состояния может быть записано в обычной вириальной форме (1.2) после подстановки (2.141) и (2.142) в уравнения (2.139) и (2.140). Сравнивая отдельные члены уравнений, получим выражения для вириальных коэффициентов через полиномы K_j в следующем виде [73]:

$$B=-K_2RT,$$
$$C=(-2K_3+4K_2^2)(RT)^2,$$
$$D=(-3K_4+18K_3K_2-20K_2^3)(RT)^3,$$
$$E=(-4K_5+32K_4K_2+18K_3^2-144K_3K_2^2+112K_2^4)(RT)^4$$

и т. д. (2.143)

Сравнение этих выражений с соответствующими выражениями через групповые интегралы b_j, которые приведены в уравнении (2.58), показывает, что константы равновесия очень просто связаны с групповыми интегралами выражением

$$K_j = b_j/(kT)^{j-1}. \tag{2.144}$$

Таким образом, существует простая связь между квазихимическим и механико-статистическим подходами к проблеме вириального уравнения состояния.

Сравнение этих двух методов можно проводить с самого начала выводов, сравнивая уравнения (2.139) и (2.140) с уравнениями (2.49) и (2.55), полученными с помощью большой функции распределения и имеющими вид

$$p = kT \sum b_j z^j, \tag{2.49}$$

$$x \equiv N/V = \sum j b_j z^j. \tag{2.55}$$

Затем можно определить N_j как

$$N_j = V b_j z^j, \tag{2.145}$$

показывая, что $b_j z^j$ можно интерпретировать как число групп j молекул на единицу объема, т. е. как концентрацию (разд. 2.4).

Предыдущий аргумент можно использовать для обратного доказательства, взяв (2.145) как *формальное определеение* N_j. Если это выражение подставить в (2.49) и (2.55), то уравнения (2.139) и (2.140) получаются сразу, и квазихимическое приближение будет целиком основываться на результатах большой функции распределения, которая справедлива в классической и в квантовой механике. При этом нет необходимости придавать какой-либо физический смысл N_j (как числам физических групп) — они просто представляют собой математические промежуточные звенья [74]. Таким образом, квазихимическое приближение и приближения, основанные на большой функции распределения, математически эквивалентны и различаются только физической интерпретацией некоторых величин. Поэтому любое преимущество одного из приближений перед другим — это лишь дело вкуса и удобства. Тем не менее интересно перечислить и обсудить некоторые из этих преимуществ и недостатков.

Квазихимическое приближение имеет два следующих преимущества:

1. Это приближение обеспечивает яркий и легко понимаемый вывод вириального уравнения состояния, основанный на вполне возможном предположении и не использующий статистической механики. Кроме того, этот метод, полезный с педагогической точки зрения, часто используется для различного рода приближений. Например, он был использован как приближение в теории конденсации на основе групповой картины [75]: при низких давлениях существуют преимущественно небольшие группы, а вблизи точки конденсации неожиданно начинают преобладать группы, состоящие из большого числа частиц.

2. В некоторых случаях группы действительно представляют собой физическое явление, например группы атомов водорода в обычных лабораторных условиях. Как известно, в основном все атомы водорода ассоциируются в бинарные группы, называемые молекулами водорода. Таким образом, квазихимическое приближение представляет собой удобный метод, позволяющий с самого начала решения задачи использовать как можно больше физических и химических данных [76].

О последнем преимуществе квазихимического метода следует сделать несколько замечаний. Хотя газ, состоящий из атомов водорода, в обычных условиях *можно* описать непосредственно вириальным уравнением состояния, гораздо проще признать образование молекул. Если этого не сделать с самого начала решения задачи, то предварительно придется решать задачу молекулярной структуры, а затем механико-статистическую задачу. Это плохая стратегия, ибо она приводит к решению простой задачи через решение сложной задачи. В качестве примера рассмотрим предельный случай — уравнение состояния смеси N протонов и N электронов в обычных условиях. Это очень трудоемкая механико-статистическая задача, и может показаться, что вириальные коэффициенты будут расходиться из-за дальнодействующих кулоновских сил. Однако если с самого начала использовать некоторые физические данные и принять, что электроны и протоны даже при достаточно высоких температурах образуют бинарные группы (атомы H), а при более низких температурах — более сложные группы (молекулы H_2), то задача становится более простой и определенной. Невозможность принять точку зрения химической ассоциации должна привести к решению сложных проблем атомной и молекулярной структуры перед решением гораздо более легкой проблемы — уравнения состояния разреженного газа. Правда, эту задачу можно решить начиная с электронов и протонов и вывести соответствующие формальные выражения [77], однако для обычного атомарного или молекулярного газа это был бы слишком далекий обходной путь.

Квазихимический метод имеет следующие два явных недостатка:

1. Если группы слабо связаны, то трудно установить разумный физический критерий, показывающий действительное существование этих групп. Предельным случаем, когда этот метод применим, являются молекулы вблизи диссоциационного предела [30] и некоторые сильно поляризованные газы [72, 78].

2. При достаточно высоких температурах, когда второй вириальный коэффициент имеет положительные значения, константа равновесия K_2 должна быть отрицательной, т. е. должно существовать *отрицательное* число бинарных групп. Подобный результат получается и для больших групп; это приводит к абсурдному выводу, что общее число групп больше общего числа молекул.

Понятие об отрицательной концентрации групп на первый взгляд может показаться абсурдным и дезориентирующим. Выходом из этого положения может служить добавление небольшого положительного члена — исключенного объема — в правую часть выражения в уравнении (2.143) [72, 79], однако это значительно уменьшает простоту квазихимического метода. Источник наблюдаемого парадокса детально изучал Хилл [80] (а также Килпатрик [81]). Он установил, что для реально существующих *физических* групп [а не *математических* групп, определяемых уравнением (2.145)] предположение о их независимости неверно. Еще более простая картина концентраций групп, определяемых уравнением (2.145), была предложена Майером [82]. Эти концентрации он интерпретирует как *избыточные* по сравнению с концентрациями невзаимодействующих молекул. Таким образом, даже в идеальном газе короткое время всегда будет существовать несколько пар молекул, достаточно близких друг к другу, просто из-за их хаотического движения, и эти пары молекул можно рассматривать как бинарные группы, не обращая внимания на их природу. Отрицательные концентрации бинарных групп при этом означают, что их число меньше числа таких же групп в идеальном газе, образовавшихся в результате хаотического движения. Очевидно, что силы отталкивания между молекулами должны бы приводить к образованию такой отрицательной концентрации, соответствующей положительному второму вириальному коэффициенту. Задача может быть также решена через время столкновения, если концентрацию неустановившихся комплексов выразить через время и скорость столкновения [83].

И наконец, обратим внимание на то, что квазихимический метод применялся для частично или полностью ионизированных газов. Подробное обсуждение этого вопроса приведено в работе [84].

2.10. КОЭФФИЦИЕНТЫ ДЖОУЛЯ—ТОМСОНА

Помимо величины pv, существует много физических величин, которые могут быть представлены в виде рядов по плотности или по давлению, причем коэффициенты этих рядов тесно связаны с вириальными коэффициентами. Эти величины обычно связаны термодинамическими соотношениями с уравнением со-

стояния. Самой известной и, вероятно, полезной из этих величин является коэффициент Джоуля—Томсона μ, который определяется как

$$\mu \equiv (\partial T/\partial p)_H. \tag{2.146}$$

С помощью первого и второго законов термодинамики это определение может быть преобразовано следующим образом:

$$\mu C_p = T(\partial V/\partial T)_p - V, \tag{2.147}$$

где C_p — теплоемкость при постоянном давлении. Очевидно, что правую часть выражения (2.147) можно полностью рассчитать из уравнения состояния. C_p может быть также выражена через величины, полученные из уравнения состояния, и теплоемкость при нулевом давлении C_p^0 (т. е. теплоемкость идеального газа) в виде

$$C_p = C_p^0 - T\int_0^p (\partial^2 V/\partial T^2)_p \, dp. \tag{2.148}$$

Величина C_p^0 зависит только от температуры и на практике часто рассчитывается для простых молекул на основании спектроскопических данных. Если уравнение состояния записано в вириальной форме, где выражения для C_p и μ с помощью прямых преобразований можно представить в виде степенных рядов по плотности

$$c_p - c_p^0 = -(RT^2B'')\rho + R\left[(B - TB')^2 - C + TC' - \frac{1}{2}T^2C''\right]\rho^2 + \ldots, \tag{2.149}$$

$$\mu c_p^0 = -(B - TB') + [2B^2 - 2TBB' - 2C + TC' - (RT^2/c_p^0)(B - TB')B'']\rho + \ldots, \tag{2.150}$$

где

$$\rho = n/V, \qquad c_p = C_p/n,$$
$$B' = dB/dT, \qquad B'' = d^2B/dT^2 \quad \text{и т. д.},$$
$$C' = dC/dT, \qquad C'' = d^2C/dT^2 \quad \text{и т. д.}$$

Следует отметить, что предел μ при давлении, стремящемся к нулю, *не равен* нулю, хотя для идеального газа $\mu = 0$. Большинство других термодинамических величин превращается в идеальногазовые величины при нулевом давлении, и в отличие от μ они не могут дать информацию по вириальным коэффициентам. Например, коэффициент Джоуля при изменении давления (или плотности) стремится к нулю по квадратичной зависимости при давлении, стремящемся к нулю, и поэтому почти бесполезен для определения вириальных коэффициентов. Неко-

торую информацию по вириальным коэффициентам иногда получают из таких измерений, как зависимость c_p от давления или плотности по уравнению (2.149). Однако точность этих измерений гораздо ниже точности μ-измерений или прямых $p—v—T$-измерений. Некоторые из этих измерений кратко обсуждаются в гл. 3.

Выражения для всех известных термодинамических величин, полученные с использованием вириальных коэффициентов, имеются в ряде обзоров [3, 85, 86], поэтому здесь они не приводятся. Коэффициенты Джоуля—Томсона более детально обсуждаются в гл. 3 и 4.

ЛИТЕРАТУРА

1. Maxwell J. C., Collected Works, Vol. II, p. 421—422 (перепечатано из *Nature*, **11**); Jeans J. H. The Dynamical Theory of Gases, 4th ed., Dover, New York, 1954, p. 131.
2. de Boer J., *Rep. Progr. Phys.*, **12**, 305 (1948—1949); см. также Salpeter E. E., *Ann. Phys., N. Y.*, **5**, 183 (1958).
3. Hirschfelder J. O., Curtiss C. F., Bird R. B., Molecular Theory of Gases and Liquids, Wiley, New York, 1954; русский перевод: Гиршфельдер Дж., Кертис К., Бёрд Р., Молекулярная теория газов и жидкостей, ИЛ, 1961.
4. Slater J. C., *J. Chem. Phys.*, **1**, 687 (1933).
5. Bohm D., Quantum Theory, Prentice-Hall, New York, 1951, p. 193—196; Schiff L. I., Quantum Mechanics, McGraw-Hill, New York, 1949, p. 25—27.
6. Hirschfelder J. O. et al. [3], p. 42—43.
7. Hirschfelder J. O. et al. [3], p. 264—271.
8. de Boer J., *Physica*, **15**, 843 (1949).
9. Green H. S., *Physica*, **15**, 882 (1949); *J. Chem. Phys.*, **18**, 1123 (1950).
10. Yvon J., *C. R.*, **227**, 763 (1948).
11. Riddell R. J., Jr., Uhlenbeck G. E., *J. Chem. Phys.*, **18**, 1066 (1950).
12. Zwanzig R. W., *J. Chem. Phys.*, **18**, 1412 (1950).
13. Brown W. B., *J. Chem. Phys.*, **28**, 522 (1958).
14. Bohm D. [5], p. 188—189.
15. Ono S., *J. Chem. Phys.*, **19**, 504 (1951).
16. Kilpatrick J. E., *J. Chem. Phys.*, **21**, 274 (1953).
17. Hirschfelder J. O. et al. [3], p. 144; Hill T. L., Introduction to Statistical Thermodynamics, Addison-Wesley, Reading, Mass., 1960, Chap. 15.
18. Putnam W. E., Kilpatrick J. E., *J. Chem. Phys.*, **21**, 1112 (1953).
19. ter Haar D., Elements of Statistical Mechanics, Rinehart, New York, 1954, p. 175—176.
20. Widom B., *Phys. Rev.*, **96**, 16 (1954).
21. Mayer J. E., Mayer M. G., Statistical Mechanics, Wiley, New York, 1940, Chap. 13 and 14; см. также Born M., *Physica*, **4**, 1034 (1937); Born M., Fuchs K., *Proc. Roy. Soc.*, **A166**, 391 (1938); de Boer J., *Rep. Progr. Phys.*, **12**, 305 (1948—1949); Salpeter E. E., *Ann. Phys., N. Y.*, **5**, 183 (1958); van Kampen N. G., *Physica*, **27**, 783 (1961); Kahn B., Uhlenbeck G. E., *Physica*, **5**, 399 (1938); Reprint of Kahn's Thesis in *Studies in Statistical Mechanics*, **3**, 277 (1965).
22. Kilpatrick J. E., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **7**, 73 (1956).
23. Bloch C., *Studies in Statistical Mechanics*, **3**, 1 (1965).
24. Riddell R. J., Jr., Uhlenbeck G. E., *J. Chem. Phys.*, **21**, 2056 (1953); см. также Ford G. W., Uhlenbeck G. E., *Studies in Statistical Mechanics*, **1**, 123 (1962).

25. Stillinger F. H., Jr., Kirkwood J. G., *Phys. Rev.*, **118**, 361 (1960).
26. Midzuno Y., Kihara T., *J. Phys. Soc. Japan*, **11**, 1045 (1956); Koba S., Kaneko S., Kihara T., *J. Phys. Soc. Japan*, **11**, 1950 (1956); Kihara T., *Adv. Chem. Phys.*, **1**, 267 (1958).
27. Graben H. W., Present R. D., *Phys. Rev. Letters*, **9**, 247 (1962); Sherwood A. E., Prausnitz J. M., *J. Chem. Phys.*, **41**, 413 (1964).
28. Sherwood A. E., De Rocco A. G., Mason E. A., *J. Chem. Phys.*, **44**, 2984 (1966).
28a. Graben H. W., Present R. D., McCulloch R. D., *Phys. Rev.*, **144**, 140 (1966).
29. Rushbrooke G. S., Introduction to Statistical Mechanics, University Press, Oxford, 1949, p. 130—133.
30. Sinanoğlu O., Pitzer K. S., *J. Chem. Phys.*, **31**, 960 (1959); Sinanoğlu O., Vardya M. S., Mortensen E. M., Johnson W. C., Jr., *Phys. Fluids*, **5**, 665 (1962).
31. Hirschfelder J. O. et al. [3], Chap. 6.
32. Blatt J. M., *Nuovo Cimento*, **4**, 465 (1956); Pais A., Uhlenbeck G. E., *Phys. Rev.*, **116**, 250 (1959).
33. Pathria R. K., Kawatra M. P., *Progr. Theoret. Phys.*, **27**, 638 (1962).
34. Larsen S. Y., *Phys. Rev.*, **130**, 1426 (1963).
35. Reiner A. S., *Phys. Rev.*, **151**, 170 (1966).
36. Baumgartl B. J., *Z. Phys.*, **198**, 148 (1967).
37. Mazo R. M., *Am. J. Phys.*, **28**, 332 (1960).
38. Goldberger M. L., *Phys. Fluids*, **2**, 252 (1959); см. также van Kranendonk J., *Canad. J. Phys.*, **39**, 1563 (1961).
39. Uhlenbeck G. E., Beth E., *Physica*, **3**, 729 (1936); **4**, 915 (1937).
40. Gropper L., *Phys. Rev.*, **50**, 963 (1936); **51**, 1108 (1937).
41. Lee T. D., Yang C. N., *Phys. Rev.*, **105**, 1119 (1957); **113**, 1165 (1959).
42. Massey H. S. W., Buckingham R. A., *Proc. Roy. Soc.*, **A168**, 378 (1938); **A169**, 205 (1938); Buckingham R. A., Hamilton J., Massey H. S. W., *Proc. Roy. Soc.*, **A179**, 103 (1941).
43. de Boer J., Michels A., *Physica*, **6**, 409 (1939); de Boer J., van Kranendonk J., Compaan K., *Phys. Rev.*, **76**, 998, 1728 (1949); *Physica*, **16**, 545 (1950).
44. Kilpatrick J. E., Keller W. E., Hammel E. F., Metropolis N., *Phys. Rev.*, **94**, 1103 (1954); Kilpatrick J. E., Keller W. E., Hammel E. F., *Phys. Rev.*, **97**, 9 (1955).
45. Miyako R., *Proc. Phys.-Math. Soc. Japan*, **24**, 852 (1942).
46. Mizushima M., Ohno K., Ohno A., *J. Chem. Phys.*, **21**, 2107 (1953).
47. Cohen E. G. D., Offerhaus M. J., van Leeuwen J. M. J., Roos B. W., de Boer J., *Physica*, **21**, 737 (1955); **22**, 791 (1956).
48. de Boer J., *Physica*, **24**, 90 (1958).
49. Niblett P. D., Takayanagi K., *Proc. Roy. Soc.*, **A250**, 222 (1959).
50. Offerhaus M. J., de Boer J., Proc. VII Int. Conf. Low Temp. Physics, Toronto, 1960, p. 81.
51. Schiff L. I., Quantum Mechanics, McGraw-Hill, New York, 1949, p. 178; см. также Langer R. E., *Phys. Rev.*, **51**, 669 (1937); Choi S., Ross J., *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.*, **48**, 803 (1962).
52. Wigner E., *Phys. Rev.*, **40**, 749 (1932).
53. Uhlenbeck G. E., Gropper L., *Phys. Rev.*, **41**, 79 (1932).
54. Kirkwood J. G., *Phys. Rev.*, **44**, 31 (1933); **45**, 116 (1934).
55. Kihara T., Midzuno Y., Shizume T., *J. Phys. Soc. Japan*, **10**, 249 (1955); Kihara T., *Rev. Mod. Phys.*, **27**, 412 (1955); *Adv. Chem. Phys.*, **1**, 267 (1958).
56. Yokota T., *J. Phys. Soc. Japan*, **15**, 779 (1960).
57. Kim S., Henderson D., *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.*, **55**, 705 (1966).

58. Larsen S. Y., Kilpatrick J. E., Lieb E. H., Jordan H. F., *Phys. Rev.*, **140**, A129 (1965).
59. Larsen S. Y., Witte K., Kilpatrick J. E., *J. Chem. Phys.*, **44**, 213 (1966); Fosdick L. D., Jordan H. F., *Phys. Rev.*, **143**, 58 (1966).
60. De Witt H., Fishbane P., *J. Math. Phys.*, **7**, 798 (1966).
61. De Witt H. E., *J. Math. Phys.*, **3**, 1003 (1962).
61а. Boyd M. E., Larsen S. Y., Kilpatrick J. E., *J. Chem. Phys.*, **45**, 499 (1966).
61б. Handelsman R. A., Keller J. B., *Phys. Rev.*, **148**, 94 (1966).
61в. Hemmer P. C., Mork K. J., *Phys. Rev.*, **158**, 114 (1967).
62. Henderson D., *Am. J. Phys.*, **32**, 795 (1964).
63. Margenau H., *Z. Phys.*, **64**, 584 (1930); Kirkwood J. G., *J. Chem. Phys.*, **1**, 597 (1933).
64. Wang Chang C. S., Thesis, University of Michigan, 1944. См. также [3, гл. 6].
65. Michels A., de Graaff W., ten Seldam C. A., *Physica*, **26**, 393 (1960).
66. Babloyantz A., *Mol. Phys.*, **2**, 39 (1959).
67. Bell R. P., *Proc. Roy. Soc.*, **A174**, 504 (1940).
68. de Boer J., *Physica*, **10**, 357 (1943).
69. Knaap H. F. P., Beenakker J. J. M., *Physica*, **27**, 523 (1961); см. также Barua A. K., Saran A., *Physica*, **29**, 1393 (1963).
70. Mason E. A., Amdur I., Oppenheim I., *J. Chem. Phys.*, **43**, 4458 (1965); Diller D. E., Mason E. A., *J. Chem. Phys.*, **44**, 2604 (1966).
71. Cohen E. G. D., Offerhaus M. J., de Boer J., *Physica*, **20**, 501 (1954).
72. Beattie J. A., Stockmayer W. H., States of Matter, ed. H. S. Taylor and S. Glasstone, Van Nostrand, Princeton, 1951, p. 339—341; см. также Hirschfelder J. O., McClure F. T., Weeks I. F., *J. Chem. Phys.*, **10**, 201 (1942); Stogryn D. E., Hirschfelder J. O., *J. Chem. Phys.*, **31**, 1531 (1959).
73. Woolley H. W., *J. Chem. Phys.*, **21**, 236 (1953).
74. Kilpatrick J. E., *J. Chem. Phys.*, **21**, 1366 (1953).
75. Band W., Introduction to Quantum Statistics, Van Nostrand, Princeton, 1955, Sec. 10; Adams R. O., Band W., Ingram G. R., Perry C. L., *J. Chem. Phys.*, **36**, 1703 (1962); см. также Reed S. G., Jr., *J. Chem. Phys.*, **20**, 208 (1952); Stillinger F. H., Jr., *J. Chem. Phys.*, **38**, 1486 (1963).
76. Lawson C., Dahler J. S., *J. Chem. Phys.*, **44**, 1456 (1966).
77. Zwanzig R. W., *Phys. Rev.*, **106**, 13 (1957); Kaufman A. N., Watson K. M., *Phys. Fluids*, **4**, 655 (1961).
78. См. [36—39] в литературе к гл. 1.
79. Weltner W., Jr., *J. Chem. Phys.*, **22**, 153 (1954); Ginell R., *J. Chem. Phys.*, **23**, 2395 (1955).
80. Hill T. L., *J. Chem. Phys.*, **23**, 617 (1955).
81. Kilpatrick J. E. [22], p. 70—72.
82. Mayer J. E., Encyclopedia of Physics, Vol. XII, Thermodynamics of Gases, ed. S. Flügge, Springer, Berlin, 1958, p. 131—133.
83. Smith F. T., *J. Chem. Phys.*, **38**, 1304 (1963).
84. Beckett C. W., Green M. S., Woolley H. W., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **7**, 300—306 (1956).
85. Beattie J. A., *Chem. Rev.*, **44**, 141 (1949). См. также Beattie J. A., Stockmayer W. H. [72], p. 218—262.
86. См. [23, 32] в литературе к гл. 1.
87. Sherwood A. E., Prausnitz J. M., *J. Chem. Phys.*, **41**, 413 (1964).
88. Sherwood A. E., De Rocco A. G., Mason E. A., *J. Chem. Phys.*, **44**, 2984 (1966).

ГЛАВА 3 | ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

В принципе вириальные коэффициенты могут быть определены непосредственно из эксперимента. Для этого необходимо только точно измерить p, v и T и затем выделить вириальные коэффициенты с помощью предельных соотношений, приведенных в разд. 1.4. В действительности все обстоит значительно сложнее, и поэтому наряду с блестящими экспериментальными и расчетными работами имеются работы, в которых вириальные коэффициенты были измерены и выделены неправильно.

Обычно во всех экспериментальных работах давление и температуру определяют непосредственно с помощью манометров и термометров, хотя не менее точные результаты измерений дают и относительные методы. Для определения молярного объема и плотности применяются самые различные методы измерения. Наиболее простым и прямым путем является определение массы газа и занимаемого им объема, по которым можно найти $v=V/n$ и $\rho=n/V$. Непосредственное определение плотности можно также осуществить с помощью метода ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и по результатам измерений показателя преломления. Можно использовать также относительный метод определения плотности, если имеется газ, отклонение которого от идеального газа хорошо известно. Кроме того, для определения плотности можно использовать методы, основанные на эффекте расширения газа. Из этих методов широко известны метод адиабатического расширения (метод Джоуля—Томсона) и метод последовательного изотермического расширения (метод Барнетта).

Обсуждение экспериментальных методов удобно разделить на три части в соответствии с их использованием. Собственно p—v—T-измерения дают основной материал для получения вириальных коэффициентов, и этим измерениям будут посвящены две первые части настоящей главы. Вначале будут обсуждаться измерения при низких давлениях, когда давление измеряется ртутным манометром, а затем измерения при высоких давлениях, для которых используются поршневые манометры. Эти две области на практике достаточно четко разграничены, хотя в принципе

ртутными манометрами можно пользоваться до высоких давлений, а с помощью поршневых манометров измерять давления намного ниже атмосферного. В последней части главы рассмотрены остальные методы: оптические методы, ЯМР-метод, джоулево и джоулево-томсоновское расширение, измерения скорости звука, динамическое расширение, методы с использованием уравнения Клапейрона или зависимости теплоемкости от давления, а для смесей методы с использованием изменения объема или давления при смешении газов и растворимости твердых веществ или жидкостей в газе и, наконец, метод газожидкостной хроматографии.

Поскольку измерения температуры и давления одинаковы во всех методах, этот вопрос будет обсуждаться в следующих двух разделах. В конце этой главы приведена обширная литература по $p—v—T$-измерениям.

3.1. ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

Газовый термометр — это основной прибор для воспроизведения термодинамической температурной шкалы в том интервале температур, в котором обычно измеряются вириальные коэффициенты. Таким образом, все $p—v—T$-измерения можно считать относительными, поскольку они проводятся путем сравнения с газом, используемым для воспроизведения температурной шкалы. Это справедливо и в случае применения вторичных приборов, например платинового термометра сопротивления, который также калибруется по газовому термометру.

Большим преимуществом в определении вириальных коэффициентов является возможность измерения температуры независимо калиброванным вторичным термометром. Если такой термометр не используется, то температуру T можно определить из собственно $p—v—T$-измерений, используя предельное соотношение

$$RT = \lim_{p \to 0} pv. \quad (3.1)$$

Однако этот путь обычно хуже, чем газовая термометрия, которая к настоящему времени хорошо разработана. В свою очередь и газовые термометры могут оказаться бесполезными, если измерения проводятся в интервале температур, не определенных Международной практической шкалой температур (МПШТ). Такие случаи могут встретиться при измерениях в области низких температур для гелия и водорода [1], так как МПШТ [1)] не определена ниже температуры кипения кислорода в нормальных

[1)] МПШТ-68 определена до температуры тройной точки водорода 13,81° К (—259,34° С). — *Прим. ред.*

условиях (90° К), и для работы ниже этой температуры необходимы либо газовые термометры, либо вторичные термометры (например, термометры, использующие зависимость давления насыщения от температуры), калиброванные по газовому термометру.

При проведении измерений наилучшая стабилизация температуры достигается в жидкостных термостатах с перемешиванием и использованием термометров сопротивления или жидкостных термометров. В этом случае температура регулируется с точностью до 0,002° К. Важно отметить, что точность регулирования и точность измерения температуры — совершенно различные величины. Так, в большинстве $p—v—T$-измерений точность измерения температуры достигает 0,01° К при обычных температурах и значительно уменьшается при очень высоких и очень низких температурах. Ошибка 0,01° К при температуре выше 100° К составляет меньше 0,0001, что вполне приемлемо для большинства измерений. К сожалению, во многих работах по определению вириальных коэффициентов погрешность измерения температуры составляет примерно 0,1° К.

Более детальное обсуждение МПШТ [1)] приведено в последних работах Берри [2] и Битти и др. [3], а вопросы, связанные с температурными шкалами, и методы измерения и контроля температуры подробно обсуждаются в монографии [4].

3.2. ИЗМЕРЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ

Для измерения давления порядка нескольких атмосфер и ниже атмосферного применяется ртутный манометр. Его погрешность составляет несколько десятитысячных долей. Такая точность достигается при использовании обычного катетометра и введении поправок на капиллярную депрессию, температуру ртути и местное ускорение силы тяжести. Однако указанная погрешность велика, и для абсолютного определения вириальных коэффициентов она не должна превышать несколько стотысячных долей. Поправку на капиллярную депрессию можно значительно уменьшить, используя трубки большого диаметра (не меньше 10—20 *мм*). Если это не удается сделать, то необходимо измерить высоту мениска и затем для данного диаметра трубки ввести поправку на капиллярную депрессию (такие поправки обычно приводятся в справочной литературе в виде таблиц). Плотность ртути и местное ускорение силы тяжести также должны быть точно известны. Часто весь манометр помещают

[1)] В октябре 1968 г. Международный комитет мер и весов на основании решения 13-й Генеральной конференции мер и весов принял МПШТ-68 (IPTS-68). Ее описание приведено в «*Metrologia*», **5**, № 2 (1969). — *Прим. ред.*

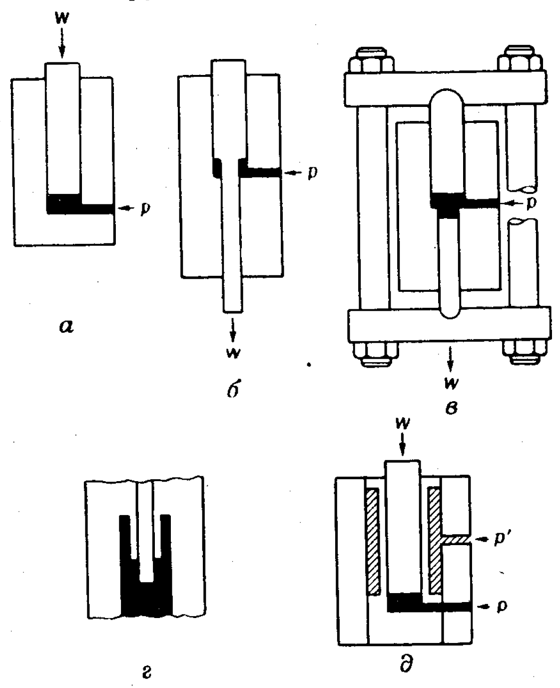
в термостат, чтобы знать точную температуру, а следовательно, и плотность ртути. Высоту столба ртути обычно измеряют точным катетометром, причем шкала закрепляется на самом манометре. При тщательном измерении высота столба ртути может быть определена с погрешностью 0,003 *мм*.

Техника измерения давлений достигла своего совершенства и предела по точности в газовой термометрии. Описание точного манометра, используемого в лаборатории Национального исследовательского совета (Оттава, Канада), приведено Берри [2]. Он подобен манометру, который применял Стимсон в Национальном бюро стандартов США. Манометр расположен в изолированной комнате, в которой поддерживается постоянная температура, и защищен от механических вибраций. Чтобы исключить неточности за счет капиллярной коррекции, приходится использовать капилляры очень большого диаметра — около 80 *мм*. Высоту столба ртути определяют с помощью электростатических измерений емкости, используя поверхность ртути в качестве одной пластины конденсатора. Такая система имеет воспроизводимость $2 \cdot 10^{-6}$, но абсолютная точность будет меньше из-за некоторой неопределенности значений плотности ртути и ускорения свободного падения. Плотность ртути в настоящее время известна с точностью около $2 \cdot 10^{-6}$ [5]. В большинстве стран ускорение свободного падения может быть найдено с точностью $1 \div 2 \cdot 10^{-6}$ относительно стандартного Потсдамского значения, которое установлено с точностью $15 \cdot 10^{-6}$. Все это вносит самую большую неопределенность в определение абсолютного давления (например, в *дин/см*^{2}) по высоте ртутного столба, однако не влияет на относительные измерения.

При относительных определениях вириальных коэффициентов (что почти всегда приходится делать при низких давлениях) абсолютное давление обычно достаточно знать с точностью в несколько сотых долей процента, которая, как упоминалось выше, может быть сравнительно легко достигнута. Максимально возможная точность необходима при измерениях отношения давлений [6], небольших разностей давлений [7] или равенства давлений [8]. В самом лучшем случае при проведении этих измерений может быть достигнута чувствительность порядка нескольких десятитысячных долей процента.

Для измерения высоких давлений обычно применяется поршневой манометр. Принцип его работы основан на определении давления как силы, действующей на единицу площади (фиг. 3.1, *а*). Жидкость (например, масло) под давлением p входит в цилиндр и перемещает поршень вверх. Перемещение поршня уравновешивается приложением к нему внешней силы. Этой силой обычно является вес специально калиброванных грузов. При очень высоких давлениях вместо грузов применяется

жесткая пружина. Кроме обычного поршневого манометра, существует дифференциальный поршневой манометр, в котором два поршня разных диаметров установлены параллельно и вес грузов уравновешивает только разность сил, действующих на поршни. При этом эффективным сечением будет разность между эффективными сечениями двух поршней. Поршни могут быть связаны внутри или снаружи, как показано на фиг. 3.1, *б* и *в*.



Фиг. 3.1. Типы поршневых манометров.

а — простой манометр; *б* — дифференциальный манометр внутреннего типа; *в* — дифференциальный манометр внешнего типа; *г* — манометр с обратным цилиндром; *д* — манометр с регулируемым зазором.

Преимуществом поршневого манометра по сравнению с манометрами других типов является то, что набор грузов, установленный на поршне, автоматически фиксирует давление в системе. Любая попытка изменить давление жидкости приводит лишь к перемещению поршня вверх или вниз, и поршневой манометр в этот момент работает как регулятор давления. Именно поэтому его иногда называют *весами давления*.

Обстоятельный обзор ранних работ по поршневым манометрам был сделан Бриджменом [9]. Хотя идея поршневого манометра очень проста и появилась более 100 лет тому назад,

осуществить ее удалось Амага лишь в конце XIX в. Он провел также сравнение ртутного и поршневого манометров до давлений в несколько сотен атмосфер. Ртутные манометры, рассчитанные на такие давления, были очень длинными, и их приходилось устанавливать либо в высоких зданиях, либо в стволах шахт. Проведенное сравнение позволяет найти неопределенность в показаниях поршневого манометра при высоких давлениях, связанную с трением, утечкой масла и деформацией поршня и цилиндра. Для уменьшения высоты ртутного манометра, рассчитанного на высокие давления, были предложены различные схемы их последовательного соединения. Такие составные манометры использовались до давления в несколько сотен атмосфер, но они не нашли широкого применения из-за неудобств, связанных с отсчетом нескольких уровней ртути и с контролем температуры.

Эффективное сечение поршня поршневого манометра при низких давлениях легко определяется путем непосредственного измерения или калибровкой по ртутному манометру, однако его изменение из-за деформации поршня и цилиндра с увеличением давления определить трудно. Схема для калибровки двух поршневых манометров по одному ртутному манометру разработана Холборном и Шульце [10]. Столб ртути вначале используют для калибровки манометров при 1 *атм*, а затем помещают между поршневыми манометрами. Далее давление в системе повышают на величину, соответствующую высоте столба ртути, и поршневые манометры по очереди снова калибруют. Эту операцию повторяют многократно вплоть до самых высоких давлений. Так, Бетт, Хайс и Ньюитт [11] использовали подобную калибровку до 2500 *атм* и получили воспроизводимость около $1 \cdot 10^{-6}$.

Как упоминалось выше, тремя основными источниками ошибок поршневого манометра, которые проявляются совершенно независимо, являются трение, утечка масла и деформация поршня и цилиндра.

Трение можно уменьшить, если сообщить поршню вращательное или колебательное движение, что впервые было предложено еще Амага и всюду используется в настоящее время. Если поршень вращается со скоростью, превышающей некоторую критическую скорость и зависящей от размеров манометра и вязкости жидкости, то может быть достигнута чувствительность манометра порядка нескольких стотысячных долей в области давлений 10—1000 *атм*. При этом точность имеет порядок 0,01% и снижается вследствие трения с уменьшением давления, а с ростом давления — за счет деформации поршня и цилиндра. Поршневой манометр специальной конструкции при весьма тщательной работе можно использовать без снижения точности вплоть до атмосферного давления.

Утечка жидкости, передающей давление, происходит при ее течении через зазор между цилиндром и поршнем. При слишком маленьком зазоре увеличиваются трение и опасность задира трущихся поверхностей, а при слишком большом зазоре жидкость будет быстро вытекать и поршень садится на дно цилиндра. В области давлений 10—1000 *атм* указанные требования не вызывают больших трудностей, и эффективный диаметр манометра представляет собой среднее между диаметрами поршня и цилиндра. Однако при высоких давлениях деформация увеличивается, величина зазора и утечка также возрастают и в конце концов манометр перестает работать. Поэтому для работы при давлениях в несколько тысяч атмосфер пару поршень—цилиндр проектируют таким образом, чтобы диаметр поршня был несколько больше диаметра цилиндра. При сборке поршень охлаждают, а цилиндр нагревают. Естественно, такая пара будет работать только при высоких давлениях.

Если разгрузить цилиндр поршневого манометра, т. е. приложить к нему снаружи высокое давление, то проблема деформации снимается. Бриджмен [9] впервые использовал этот принцип, применив конструкцию цилиндра, изображенную на фиг. 3.1, *г*. В этом случае нижняя часть поршня и наружная поверхность внутреннего цилиндра находятся при одном и том же давлении. С помощью такого манометра Бриджмен измерял давления до 20 000 *атм* с точностью около 0,001. Еще лучшие результаты получаются при создании внешнего давления на цилиндр поршневого манометра с помощью специальной гидравлической системы, как показано на фиг. 3.1, *д*. Изменяя давление p', зазор между поршнем и цилиндром можно уменьшить до минимальной величины. Джонсон и Ньюхолл [12] описали такой манометр, а Джонсон и др. [13] — его калибровку с целью уменьшения погрешности за счет деформации. Последние работы по поршневым манометрам направлены на точное измерение давления некоторых реперных точек, таких, как давление плавления ртути при 0° C [14]. Указанные реперные точки затем можно использовать в любой лаборатории для калибровки манометров различного типа. Работа манометра Джонсона—Ньюхолла с регулируемым зазором к настоящему времени хорошо изучена, и его можно считать первичным стандартом давления. Абсолютная точность, достигаемая для манометра такого типа, составляет 0,0001 при давлениях до 2000 *атм* и 0,001 при давлениях порядка 20 000 *атм*; однако чувствительность является более высокой.

Другой подход к проблеме деформации поршня и к абсолютному измерению давления приведен Дадсоном [15, 15а]. При тщательном измерении эффективное сечение поршня может быть определено с точностью $2 \cdot 10^{-5}$, о чем можно судить, сравнивая

прямые измерения и калибровку по ртутному манометру. Однако деформация остается самой серьезной проблемой. С увеличением давления она изменяется пропорционально модулю упругости материала поршня, но коэффициент пропорциональности является неизвестной функцией давления. Чтобы определить эту функцию, Дадсон [15] изготовил два поршневых манометра — один из стали и другой из бронзы, которые имели разные модули упругости, но одинаковый коэффициент Пуассона. При увеличении давления абсолютная величина деформации становилась неодинаковой, но сохранялось некоторое геометрическое подобие. Проводя одновременные измерения двумя манометрами в широкой области давлений, можно определить зависимость коэффициента пропорциональности от давления, а следовательно, и абсолютную величину деформации. Манометр был спроектирован для работы до 3000 *атм*; его точность при 1600 *атм* составляла примерно $1 \cdot 10^{-5}$. На сегодняшний день эта работа является самой точной для указанной области давлений. Совсем недавно появилось предварительное сообщение [15а], в котором метод подобия используется для трех поршневых манометров, выполненных из различных материалов, до давлений 7000—8000 *атм*.

Здесь уместно сделать краткое замечание о единицах измерения давления. Основная единица в системе СГС — это *дин/см*^{2}, однако в связи с тем, что эта единица слишком мала для практических целей, вместо нее используется бар (1 *бар* $\equiv 10^6$ *дин/см*^{2}). По общему согласию [16], большинство экспериментаторов приводит давление в барах, и такие единицы, как атмосферы и миллиметры ртутного столба, становятся ненужными. Атмосфера определяется через бары (1 *атм* $\equiv$ 1,01325 *бар* точно), а миллиметры ртутного столба заменены торами (1 *тор* $\equiv$ 1/760 *атм* точно). Единственная причина, по которой в настоящей книге используются атмосферы, состоит в том, что большинство p—v—T-данных приведено в литературе для давлений, измеренных в этих единицах.

3.3. p — v — T-ИЗМЕРЕНИЯ ПРИ НИЗКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Принято считать, что первые качественные p—v—T-измерения проведены Бойлем, который еще в XVII в. разработал метод, до сих пор применяемый не только в учебных, но и в исследовательских лабораториях. Прибор, необходимый для осуществления этого метода, состоит из U-образной трубки, короткое колено которой запаяно, а длинное открыто. Ртуть запирает исследуемый газ в коротком колене, имеющем калибровку, как газовая бюретка. Путем измерения высоты столба ртути h определяют давление газа, а поступающая снизу ртуть (фиг. 3.2) позволяет изменять давление и объем. Интересный и детальный обзор экспериментальных работ Бойля приведен Конантом [17].

В течение многих лет p—v—T-измерения при низких давлениях выполнялись для газовой термометрии и для определения атомных весов газов. Уитлоу-Грей [18] в 1950 г. сделал обзор, касающийся последнего вопроса. В обоих указанных случаях неидеальность газа была скорее помехой, чем источником полезной информации. Результаты этих работ получены для идеального газа путем экстраполяции к нулевым значениям давления и плотности. Правда, при этом получалась косвенная информация по вириальным коэффициентам. В настоящее время положение совершенно изменилось. Поправка на неидеальность газа в газовых термометрах вносится на основе независимых измерений вириальных коэффициентов [3, 4], а атомные веса почти всегда определяются масс-спектрометрическими методами. В соответствии с докладом Международной комиссии по атомным весам от 1961 г. только атомный вес неона был определен на основе измерений плотности.

Обсуждение p—v—T-измерений при низких давлениях разделено на три части.

Первая часть включает абсолютные методы, в которых абсолютные величины вириальных коэффициентов получаются из непосредственных измерений давления, объема и температуры. Вторая часть посвящена относительным методам, в которых свойства исследуемого газа сравниваются со свойствами хорошо известного эталонного газа. В последней, третьей части обсуждаются вопросы расчета вириальных коэффициентов на основании имеющихся экспериментальных данных, что не так просто, как может показаться на первый взгляд.

Фиг. 3.2. Прибор, основанный на использовании закона Бойля, для p—v—T-измерений при низких давлениях.

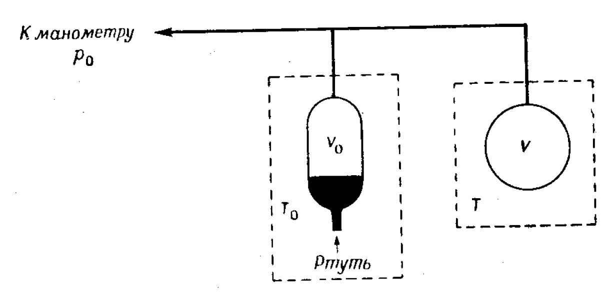
Абсолютные методы

Как и можно было ожидать, многие измерения вириальных коэффициентов основаны на экспериментальных методах, разработанных для исследования газов при предельных плотностях и с помощью газовой термометрии. Один из самых известных абсолютных методов определения плотности газа состоит в следующем. Известное количество газа или жидкости помещают в сосуд известного объема и измеряют давление при различных температурах. Иногда вес вещества определяют после измерения

давления. По-видимому, первая попытка использовать этот метод для прецизионных измерений была сделана Маасом [20] и другими исследователями в 1920 г. Эйкен и Мейер [21] использовали этот метод определения температурной зависимости второго вириального коэффициента паров некоторых органических жидкостей вблизи кривой насыщения. Правда, точность этих измерений была поставлена под сомнение из-за возможной адсорбции паров на стенках стеклянного сосуда [22]. Это обстоятельство существенно для всех работ с пара́ми вблизи кривой насыщения. Описанный метод использовался не очень часто; последний пример его использования — работы Кречмера и Вибе [23], Вальбрука [24] и Стрижека и Креглевского [25]. Роупер [26] использовал метод, предназначенный для определения атомных весов по плотности газа, в интервале температур $\pm 80°$ С. Им был измерен второй вириальный коэффициент семи углеводородов этиленового ряда. Исследуемый газ поступал в предварительно откачанный сосуд известного объема. Затем измеряли температуру и давление, а вес вещества определяли по разности между весами пустого и заполненного сосуда. Самой сложной операцией эксперимента является взвешивание, причем в обоих случаях необходимо использовать одни и те же грузы. Методы, подобные описанному, в настоящее время используются редко.

В работе [27] описан абсолютный метод определения плотности газа. Точные аналитические весы помещают в газовую камеру. На одно коромысло подвешивают поплавок, на другое — уравновешивающие его грузы, вес которых зависит от параметров газа. Предварительные результаты для *н*-гексана и аргона хорошо согласуются с данными других авторов, однако проведение опытов с сильно полярными веществами сопряжено с трудностями.

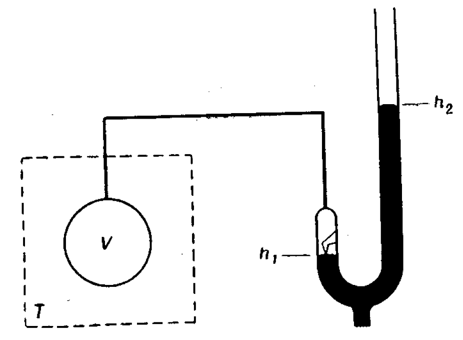
Газовые термометры также использовали для определения вторых вириальных коэффициентов. Бартельс и Эйкен [28] с помощью газового термометра постоянного давления измеряли второй вириальный коэффициент для азота при низких температурах, а Эйкен и Партс [29] — для этана и этилена. Газовый термометр постоянного давления использовал также Шафер [30] для определения вторых вириальных коэффициентов двуокиси углерода, ацетилена, орто- и параводорода, а также орто- и парадейтерия при низких температурах. Схема такого газового термометра представлена на фиг. 3.3. Сосуд постоянного объема V, находящийся при температуре опыта T, соединен тонким капилляром с сосудом переменного объема V_0, находящимся при постоянной температуре T_0 (обычно 0° С). При изменении температуры опыта T давление в системе p_0 поддерживается постоянным за счет изменения высоты столба ртути в сосуде V_0. При этом часть газа входит в сосуд V или выходит из него. Проведя серию измерений при различных p_0, можно рассчитать вириальные коэффициенты, зная количество газа, перешедшее из объема V_0 в объем V. Это количество газа может быть опреде-



Фиг. 3.3. Газовый термометр постоянного давления, используемый для $p—v—T$-измерений при низких давлениях.

лено из измерений величины $p_0 \Delta V_0$, если известны вириальные коэффициенты при температуре T_0. Их можно получить по результатам специальных измерений, при проведении которых объем V находится при температуре T_0.

Таким образом, газовый термометр постоянного давления может быть использован для определения сжимаемости при низких давлениях. Александер и Ламберт [31] с помощью прибора подобного типа проводили грубое измерение второго вириального коэффициента при высоких температурах. Его недостатком является то, что бо́льшая часть газа во время опыта находится в объеме V_0, а не V.



Фиг. 3.4. Газовый термометр постоянного объема, используемый для $p—v—T$-измерений при низких давлениях.

Газовый термометр постоянного объема также можно использовать для измерения вириальных коэффициентов. Схема такого термометра представлена на фиг. 3.4. В этом случае заполняется газом сосуд постоянного объема V; с изменением температуры T изменяется давление, измеряемое высотой ртутного столба h_1. В идеальном случае плотность газа при изменении температуры T должна оставаться постоянной, однако в действительности она немного меняется из-за того, что часть газа попадает в балластный объем, который составляют свободный

объем манометра и соединительный капилляр. Необходимо провести несколько серий измерений при различных плотностях, чтобы из них можно было рассчитать температуры и вириальные коэффициенты. Вероятно, при этом лучше не использовать исследуемый газ для определения температуры, а взять для этого прибор с эталонным газом, который в условиях опыта близок к идеальному, и по нему калибровать вторичный термометр (например, термометр сопротивления). Такая процедура была осуществлена Джонстоном и Веймером [32] при измерении вторых вириальных коэффициентов окиси и закиси азота при температурах ниже комнатной, причем для определения температуры они использовали водород.

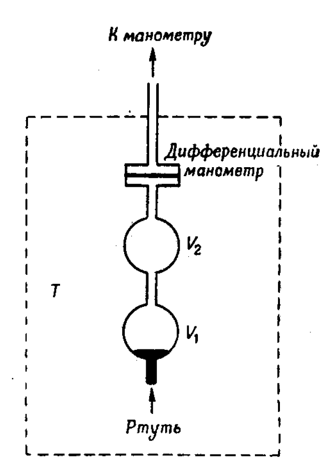
Другим прибором, который в последние годы очень широко применяют для измерения вторых вириальных коэффициентов, является прибор Бойля (фиг. 3.2). Александер и Ламберт [31] описали такой прибор,

Ртуть

Фиг. 3.5. Схема трубки для сжатия газов.

а Ламберт и др. [33] с его помощью провели обширное исследование паров индивидуальных органических соединений и их смесей. Прибор подобного типа использовали и другие авторы [34—38]. Ошибки, обусловленные адсорбцией на стенках прибора, обсуждались в работе [39].

Схема прибора Бойля, отличающегося от рассмотренных выше конструкцией трубки для сжатия газа, показана на фиг. 3.5. Такие установки использовались в исследованиях, проводившихся Кайе и Амага при высоких давлениях (обзор этих очень ранних работ проведен Партингтоном [40]), и только в редких случаях — при низких давлениях [41]. Некоторые авторы [42]



Фиг. 3.6. Вариант прибора Бойля, в котором используется отношение давлений.

заменяли трубку рядом тщательно калиброванных шариков (обычно тремя шариками). Ниже описан более удобный вариант установки такого типа.

В этом варианте прибора Бойля давления p_1 и p_2 измеряются, когда определенное количество газа заполняет известные объ-

емы V_1 и V_2, как показано схематически на фиг. 3.6. Одним из преимуществ такого метода является то, что в отличие от самого простого прибора Бойля (фиг. 3.2) манометр вынесен из термостата. В термостате при температуре опыта T находится только дифференциальный манометр, причем обычно давление исследуемого газа в нем уравновешивается давлением азота, подаваемого с другой стороны манометра. В этом случае давление азота может быть легко измерено любым манометром. В работе Баксендейла и Энюстюна [45] и в недавно опубликованной работе [46] использовался ртутный дифманометр в виде U-образной трубки. Кокс и др. [47] работали с дифманометром со стеклянной пластиной, нулевое положение которого определялось путем измерения электрической емкости. Другим преимуществом рассматриваемого варианта прибора Бойля является то, что необходимо точно знать отношение объемов V_1/V_2, а не их абсолютные значения. Если уравнение состояния представить в форме, соответствующей уравнению (1.3),

$$pv = RT(1 + B'p + C'p^2 + \ldots), \tag{3.2}$$

то для одной и той же массы газа можно записать соотношение

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{V_1}{V_2} \equiv r = \frac{(RT/p_1) + \alpha_1}{(RT/p_2) + \alpha_2}, \tag{3.3}$$

где

$$\alpha = RT(B' + C'p + \ldots). \tag{3.4}$$

Среднее значение α может быть определено из экспериментальных величин следующим образом:

$$\bar{\alpha} \equiv \frac{r\alpha_2 - r\alpha_1}{r-1} = \frac{RT}{r-1}\left(\frac{1}{p_1} - \frac{r}{p_2}\right), \tag{3.5}$$

а из (3.4) $\bar{\alpha}$ определяется также выражением

$$\bar{\alpha} = RTB' + RTC'\left(\frac{rp_2 - p_1}{r-1}\right) + \ldots. \tag{3.6}$$

Если среднее значение $\bar{p}$ определить как

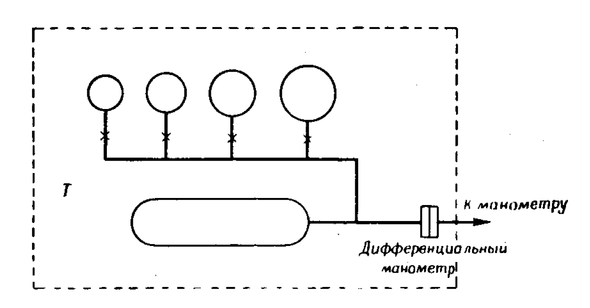
$$\bar{p} \equiv \frac{rp_2 - p_1}{r-1}, \tag{3.7}$$

то получим

$$\bar{\alpha} = RT(B' + C'\bar{p} + \ldots), \tag{3.8}$$

откуда B' и C' могут быть определены измерением $\bar{\alpha}$ для различных количеств газа в установке. Истинные вириальные коэффициенты B и C можно затем рассчитать из уравнений (1.4).

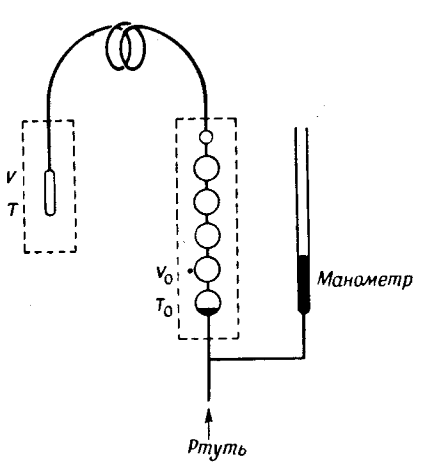
В соответствии с фиг. 3.6 V_1 есть объем обоих шаров плюс часть дифманометра, а V_2 — объем верхнего шара и той же части дифманометра. Отношение объемов r обычно определяется с помощью одного из газов, близких к идеальному, уравнение состояния которого уже известно. Недостатком такого метода является то, что используется только одно отношение давлений и нет внутренней проверки для определения систематических ошибок. Первое применение этого метода для паров бензола [45] дало значения B, которые плохо согласуются с данными других авторов [48]. Результаты более поздних измерений при повышенных температурах [47] оказались не намного лучше [49].



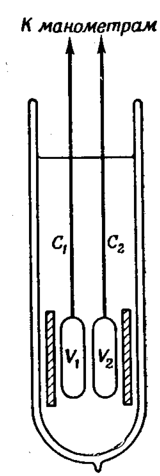
Фиг. 3.7. Схема установки с использованием метода последовательного расширения.

Прибор Бойля и все его варианты можно использовать только в ограниченном интервале температур, так как ртуть, используемая для сжатия газа, находится при температуре опыта. Одним из путей, позволяющим расширить интервал температур и избежать контакта газа с ртутью, является метод последовательного расширения. В этом методе определенная масса газа последовательно занимает несколько сосудов, объем которых точно известен; при этом каждый раз измеряется давление газа. В результате получаются такие же экспериментальные данные, как при сжатии газа, только в обратной последовательности. Схема установки Коттрелла и др. [50] приведена на фиг. 3.7. В установке использовался дифманометр со стеклянной пластиной. Из-за трудностей, связанных с работой вентилей, находящихся в термостате, Коттрелл и сотрудники проводили исследования в интервале температур 30—90° С. Тем не менее они получили пятикратное увеличение точности по сравнению с обычным прибором Бойля. Объем соединительных капилляров и части дифманометра, заполненной исследуемым газом, определяли по расширению азота при температуре Бойля, когда азот ведет себя как идеальный газ.

Другим методом расширения является метод Барнетта, в котором газ расширяется из одного объема в другой, предварительно откачиваемый объем, а давление измеряется до и после расширения. Затем второй объем отсекается вентилем и снова откачивается, и вся процедура повторяется несколько раз. Этот метод довольно широко используется при высоких давлениях; его преимуществом является то, что не надо измерять массу газа и объем сосудов и очень точно знать термодинамическую температуру. Метод Барнетта применялся довольно редко при давлениях ниже 1 *атм*, так как в этих условиях он не дает особых преимуществ по сравнению с обычными методами [51].



Фиг. 3.8. Установка Лейденской лаборатории для измерения сжимаемости газообразного гелия.



Фиг. 3.9. Метод сдвоенного газового термометра постоянного объема, применяемый для измерений при низких давлениях.

Еще одной возможностью расширения интервала температур эксперимента по сжимаемости является использование метода, подобного методу с использованием газового термометра постоянного давления, в котором ртуть, сжимающая газ, находится при комнатной температуре. На такой установке Кеезом и др. [52] в Лейдене проводили исследование сжимаемости газообразного гелия до температуры 2,6° К. Схема этой установки, подобная схеме газового термометра постоянного давления (фиг. 3.3), приведена на фиг. 3.8. При таких низких температурах экспериментатор, помимо сжимаемости, должен измерять температуру газовым термометром. Кеезом [52а] выполнил обзор ранних p—v—T-измерений для гелия при низких

температурах, начатых в Лейдене Камерлинг-Оннесом и сотрудниками с целью разработки температурной шкалы. Подобная экспериментальная установка, отличающаяся лишь деталями от предыдущей, использовалась недавно в Лейдене при температуре кипения водорода (20,4° K) [53].

Иногда сосуды переменного объема V_0 имеют более сложную конструкцию и состоят, например, из ряда отдельных газовых бюреток [54, 55]. Такие экспериментальные установки часто применяются для изучения адсорбции газов на твердых веществах; при этом объем V заполняется твердым адсорбентом (фиг. 3.3 или 3.8). Так, вириальные коэффициенты, полученные Фендером и Халси [55], измерялись на установке, первоначально предназначавшейся для изучения адсорбции [56].

Экспериментальные установки, показанные на фиг. 3.3, 3.4 и 3.8, имеют три недостатка, особенно при работе в области низких температур: неопределенность в измерении давления; невозможность поддержания постоянной температуры T в течение времени, необходимого для установления термодинамического равновесия; неопределенность в количестве газа, содержащегося в балластном объеме. Для уменьшения этих недостатков Кистемакер и Кеезом [57] спроектировали сдвоенную установку, похожую в принципе на сдвоенный газовый термометр постоянного объема. Как видно из фиг. 3.9, два сосуда V_1 и V_2 одинаковой конструкции окружены медным кольцом и помещены в сосуд Дьюара. Капилляры C_1 и C_2 также одинаковы. Недостаток, связанный с изменением температуры, компенсируется за счет сокращения времени, необходимого для измерения. Две экспериментальные точки на p—v-изотерме измеряются одновременно для сосудов V_1 и V_2, которые первоначально заполняют так, чтобы получились разные плотности. При низких давлениях на изотерме достаточно двух точек, а конструкция термостата гарантирует равенство температур сосудов V_1 и V_2. Использование рентгеновского аппарата позволило быстро и точно фиксировать показания манометров. Время достижения равновесия сокращалось за счет уменьшения количества газа, находящегося при комнатной температуре. Практически это был только газ в балластном объеме манометров. Это является преимуществом по сравнению с установкой фиг. 3.8, где при комнатной температуре в объеме V_0 находится большее количество газа. Короче говоря, второй из перечисленных выше недостатков сводится к минимуму с помощью остроумных устройств, сокращающих время проведения эксперимента. Два остальных недостатка уменьшались следующим образом. Точность измерений давления была увеличена за счет усовершенствования манометров, а балластный объем уменьшался за счет уменьшения V_0 (фиг. 3.8). Уменьшить балластный объем капилляра,

находящегося в зоне градиента температур, не представляется возможным, так как с уменьшением размера капилляра увеличивается время достижения равновесия и поправка на падение термомолекулярного давления становится слишком большой. Кистемакер и Кеезом с помощью описанной выше установки (фиг. 3.9) измерили второй вириальный коэффициент гелия вплоть до 1,84° K. Количество газа в объемах V_1 и V_2 определяли путем их заполнения при 4,2° K, используя второй вириальный коэффициент, полученный ранее при той же температуре Кеезомом и Вальстра [52]. Таким образом, вириальные коэффициенты можно определить с помощью следующего разностного уравнения:

$$(pv)_1 - (pv)_2 = RT\left[B(\rho_1 - \rho_2) + C(\rho_1^2 - \rho_2^2) + \ldots\right] \qquad (3.9)$$

или

$$\frac{\Delta(pv)}{\Delta\rho} = RT(B + 2C\bar{\rho} + \ldots), \qquad (3.10)$$

где $\bar{\rho} = (\rho_1 + \rho_2)/2$. Член $2C\bar{\rho}$ в описанных выше экспериментах пренебрежимо мал.

Совсем другой путь устранения упомянутых выше трех недостатков избрал Келлер [1]. Помимо использования современных достижений техники измерения давления, техники низкотемпературных измерений и точного контроля температуры (на периоды около 1 *час*), Келлеру удалось остроумно решить проблему балластного объема. Его прибор во многом сходен с прибором, показанным на фиг. 3.4, однако сосуд объемом V, находящийся при температуре опыта, спроектирован таким образом, что не нужно определять количество вещества вместе с веществом, находящимся в балластном объеме, т. е. в капилляре переменной температуры. Для этого газ в объеме V отделяется от балластного объема специальным вентилем, находящимся при температуре опыта. Давление и температуру газа определяют при открытом вентиле, затем вентиль закрывают, откачивают газ из балластного объема и определяют его количество. Зная общее количество газа, заполняющего установку, можно определить количество газа в объеме V при измеренных температуре и давлении. Эту операцию повторяют несколько раз до тех пор, пока в объеме V почти не останется газа. Основным элементом прибора, обеспечившим успех, является вентиль постоянного объема, работающий при температуре опыта. С помощью описанного прибора Келлеру удалось измерить ряд изотерм He^4 и He^3 до температуры ниже 4,2° K и усовершенствовать термодинамическую температурную шкалу в этой области.

Следует отметить, что для абсолютных p—v—T-измерений при низких давлениях использовались следующие методы:

1) метод определения плотности газа взвешиванием;
2) различные варианты метода газового термометра постоянного давления;
3) методы термометра постоянного объема, включая сдвоенную установку Кистемакера и Кеезома;
4) изотермическое сжатие, включая метод Бойля и установки, показанные на фиг. 3.5 и 3.6;
5) изотермическое расширение, включая метод Барнетта и установки типа изображенной схематически на фиг. 3.7;
6) метод расширения Келлера, сочетающий некоторые особенности методов 3 и 5.

Относительные методы

Почти все описанные выше методы можно использовать также для относительных измерений. Придерживаясь принятой ранее последовательности, рассмотрим сначала методы определения плотности. Обычно для относительного определения плотности используют метод микробаланса. В этом методе весы помещают в газонепроницаемую камеру и на одно из коромысел подвешивают поплавок. Устанавливают температуру опыта, затем заполняют камеру эталонным газом и при определенном давлении балансируют весы. После этого камеру заполняют исследуемым газом и, меняя его давление, балансируют весы; плотность исследуемого газа становится равной плотности эталонного газа. Метод первоначально использовался для определения атомных весов и поэтому был очень тщательно отработан [18, 45], но в дальнейшем его вытеснили другие методы. Как уже отмечалось выше, Уитлоу-Грей и его сотрудники [59] использовали метод микробаланса для определения вириальных коэффициентов. Наряду с высокой точностью его преимуществом является небольшое количество газа, необходимое для эксперимента. К недостаткам можно отнести чувствительность даже к небольшому количеству примесей и узкий интервал температур. Метод широко использовался (правда, при невысокой точности) для изучения паров, сильно отклоняющихся от идеальности («ассоциированных» паров) [60].

Метод газового термометра постоянного давления также можно использовать для относительных измерений с помощью сдвоенного прибора, показанного на фиг. 3.3. В этом случае один из приборов заполняют исследуемым газом, а другой — эталонным газом, причем сосуды V находятся при одинаковой температуре опыта, а сосуды V_0 — при одинаковой комнатной температуре. Приборы соединяются через дифманометр, и при заполнении в них устанавливается равное давление. Далее в обоих приборах давление понижается на некоторую величину

за счет выпуска части ртути из сосуда V_0. Это количество ртути взвешивают и повторяют операцию несколько раз. Поскольку поведение газов описывается различными уравнениями состояния, из приборов выпускаются разные количества ртути. По разности весов можно легко рассчитать с высокой точностью разность удельных объемов. Этот метод настолько чувствителен, что Томасу и Ван-Стенвинкелю [61] удалось обнаружить разность вириальных коэффициентов для изотопных метанов при низких температурах.

Газовый термометр постоянного объема (фиг. 3.4) также может быть сдвоен, как показано на фиг. 3.9, для выполнения относительных измерений. Лонг и Гульбрансен [62] сдвоили газовый термометр типа термометра, который применяли ранее Джонстон и Веймер [32], и исследовали фосфин при температурах ниже комнатной. В качестве эталонного газа был выбран гелий. Лонг и Браун [62а] сравнивали свойства обычного водорода и параводорода при низких температурах. Недавно Бинаккер и др. [63] модифицировали сдвоенный газовый термометр постоянного объема и вместо двух абсолютных манометров использовали один. Вместо второго манометра применялся дифманометр. Эталонный и исследуемый газы заполняли сосуды V при температуре T. Затем давления в сосудах выравнивались, и температура поднималась примерно на 1° К. Это приводило к возникновению разности давлений в сосудах, которая фиксировалась дифманометром. Разность давлений непосредственно связана с зависимостью второго вириального коэффициента от температуры. Таким образом, метод позволяет измерять отношение $\Delta B/\Delta T$. Прибор этого типа использовался для измерения разности вторых вириальных коэффициентов орто- и пара-модификаций водорода и дейтерия и вторых вириальных коэффициентов изотопов водорода. В качестве эталонного вещества был выбран гелий.

Кроме описанных выше методов, методы изотермического сжатия и расширения часто использовались для относительных p—v—T-измерений, причем в качестве эталонного газа выбирался азот. Первая такая работа была выполнена еще в 1928 г. Эддингли и Уитлоу-Греем [64]. В ней два газа запирались ртутью в двух сосудах одинакового объема. Обе системы соединялись чувствительным дифманометром. Затем ртуть опускалась вниз таким образом, что газы расширялись, но давление в сосудах оставалось одинаковым. Если поведение газов описывается различными уравнениями состояния, то количество выпущенной ртути, которая тщательно взвешивается, будет неодинаковым. Различие между описываемым методом и методом сдвоенного газового термометра постоянного объема состоит в том, что в первом ртуть имеет температуру опыта, а во втором —

комнатную температуру. Когда ртуть находится при температуре опыта, сужается интервал температур, но зато при этом совсем не будет балластного объема. В последнее время метод был значительно усовершенствован, и его применяли для исследования целого ряда газов и паров [65]. Вариант метода, в котором не требуется взвешивать большие количества ртути, состоит в расширении приблизительно равных количеств двух газов, что позволяет уравнивать давления небольшим объемом ртути [66]. В другом варианте сжатие или расширение происходит так, что объемы газов остаются равными, и при этом измеряется разность давлений двух газов. Этот метод впервые был использован Хаманном и сотрудниками, а затем и другими исследователями [68—70]. Еще один вариант метода заключается в следующем. Первоначально газы имеют равные объемы и давления; затем изменяется температура и путем добавления ртути в один из сосудов выравнивается давление в них. В этом варианте, как и в методе Бинаккера и др. [63], по существу измеряется $\Delta B/\Delta T$. Для того чтобы из этих измерений получить зависимость B от T, необходимо знать абсолютную величину B для какой-то определенной температуры. Боттомли и Сперлинг [71] использовали последний метод с большим успехом.

Обычно относительные измерения выполняются с большей точностью, чем соответствующие абсолютные измерения, что справедливо для большинства $p—v—T$-измерений при низких давлениях. Кроме того, при переходе от полученных в опыте относительных величин к абсолютным погрешность в данных не всегда увеличивается, так как выбранный эталонный газ очень близок к идеальному по сравнению с неизвестным газом. Это объясняется тем, что $p—v—T$-измерения при низких температурах обычно проводятся для газов и паров, которые сильно отклоняются от идеальности. Многие из рассматриваемых методов нельзя применять к так называемым постоянным газам без значительного усовершенствования техники эксперимента.

Расчет вириальных коэффициентов

Как уже упоминалось в разд. 1.4, вириальные коэффициенты в идеальном случае определяются из экспериментальных данных с помощью ряда предельных соотношений. Однако на практике вириальное уравнение состояния представляется как полиномиальный, а не как бесконечный ряд. Это приводит к ошибкам в числовых значениях «вириальных коэффициентов», полученных таким образом из экспериментальных данных, причем эти ошибки могут превышать ошибку эксперимента. Ниже приводится ряд численных примеров из опубликованных экспериментальных данных.

Предположим, что температура газа известна, но неизвестно число молей газа в установке, работающей по методу сжатия или расширения. Запишем вириальное уравнение в двух видах:

$$pV = nRT[1 + B(n/V) + C(n/V)^2 + \ldots], \qquad (3.11)$$

$$pV = nRT(1 + B'p + C'p^2 + \ldots). \qquad (3.12)$$

Для бесконечного ряда, как уже обсуждалось в разд. 1.1, соотношение между коэффициентами рядов будет следующим:

$$B = RTB', \quad C = (RT)^2(C' + B'^2), \ldots. \qquad (3.13)$$

Рассмотрим сначала простую установку с использованием метода расширения, иллюстрированного на фиг. 3.6. С помощью степенного ряда по давлению [уравнения (3.5) и (3.6)] было найдено

$$RTB' = \frac{RT(p_2 - rp_1)}{(r-1)p_1p_2}, \qquad (3.14)$$

где $r = V_1/V_2$ — отношение объемов в установке. Кокс [47] показал, что соответствующее выражение для B, определяемое из двух измерений давления, имеет вид

$$B = \frac{RTr(r-1)(p_2 - rp_1)}{(r^2p_1 - p_2)^2}. \qquad (3.15)$$

Хотя величины RTB' и B не зависят от давления (в пределах ошибки измерения), Кокс нашел, что в действительности они различаются на несколько процентов, что значительно превышает оцененную ошибку их определения.

Скотт и Данлэп [72] с помощью метода наименьших квадратов произвели детальный анализ результатов измерений для *н*-бутана, используя степенные ряды по плотности и по давлению (3.11) и (3.12) и линейные и квадратичные уравнения. Результаты анализа приведены в табл. 3.1, откуда можно сделать несколько выводов: 1) среднеквадратичное отклонение измеренных значений pV во всех четырех случаях примерно одинаково; 2) B и RTB', полученные из линейных уравнений, различаются гораздо больше, чем на величину их среднеквадратичного отклонения; 3) включение квадратичного члена приводит к согласованию величин B и RTB', хотя при этом их среднеквадратичные отклонения возрастают; 4) значения C из квадратичного уравнения, хотя они, очевидно, хорошо согласуются, имеют слишком большие среднеквадратичные ошибки определения, что не позволяет рассматривать их как вириальные коэффициенты.

Причиной такого поведения является то, что величины B и RTB', определенные из линейных уравнений, представляют

Таблица 3.1

Влияние способа описания экспериментальных pV-данных на «вириальные коэффициенты»

Уравнение	Ряд по плотности	Ряд по давлению
Линейное	$10^7 n = 7{,}8298 \pm 0{,}0008$ *моль* $10^3 \sigma(pV) = 2{,}8$ *см³·атм* $B = -715 \pm 5$ *см³/моль* $C = 0$ (принято)	$10^7 n = 7{,}8321 \pm 0{,}0011$ *моль* $10^3 \sigma(pV) = 3{,}7$ *см³·атм* $RTB' = -745 \pm 6$ *см³/моль* $C' = 0$ (принято) $10^{-5}C = (RTB')^2 =$ $= +6$ (*см³/моль*)^2
Квадратичное	$10^7 n = 7{,}8281 \pm 0{,}0021$ *моль* $10^3 \sigma(pV) = 2{,}9$ *см³·атм* $B = -695 \pm 25$ *см³/моль* $10^{-5}C = -4 \pm 4$ (*см³/моль*)^2	$10^7 n = 7{,}8280 \pm 0{,}0021$ *моль* $10^3 \sigma(pV) = 2{,}9$ *см³·атм* $RTB' = -691 \pm 26$ *см³/моль* $10^{-5}(RT)^2 C' =$ $= -10 \pm 5$ (*см³/моль*)^2 $10^{-5}C = -5 \pm 5$ (*см³/моль*)^2

средние наклоны pV как функции плотности или давления и могут быть определены достаточно точно. Однако необходимы *предельные* наклоны, которые можно получить из квадратичных уравнений. Эти наклоны должны совпадать для рядов по плотности и по давлению, но средние наклоны могут и не совпадать. Кроме того, предельные наклоны определяются менее точно, чем средние. Скотт и Данлэп пришли к следующему выводу: «Если величина третьего вириального коэффициента неизвестна, то из линейного уравнения в координатах pV—$1/V$ или pV—p нельзя получить истинное (предельное) значение второго вириального коэффициента с точностью, близкой к той, о которой сообщалось в ряде случаев».

3.4. p — v — T-ИЗМЕРЕНИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Первыми сжимаемость газов при высоких давлениях исследовали Эндрюс, Реньо, Кайе и Амага. Интересный обзор этих работ сделан Партингтоном [40] и Бриджменом [73]. Наиболее успешными оказались исследования Амага (1893 г.), который измерял сжимаемость целого ряда газов и жидкостей до давлений 3000 *атм* в интервале температур 0—200° С. В течение многих лет его работы превосходили все остальные, хотя теперь большинство из его измерений повторено с более высокой точностью. Однако усовершенствования техники измерений после работ Амага имели скорее количественный, чем качественный характер.

Разделим обсуждение p—v—T-измерений при высоких давлениях на четыре части. К первой части относятся прямые измерения p, v и T. Следует отметить, что в отличие от измерений при низких давлениях при высоких давлениях относительные методы почти не применялись, вероятно, из-за сложности постановки эксперимента. Кроме того, число вариантов различных методов для измерений при высоких давлениях меньше, чем для измерений при низких давлениях. Во второй части этого раздела описываются методы последовательного расширения, а в третьей и четвертой частях — соответственно расчет вириальных коэффициентов из экспериментальных данных и система относительных единиц (единиц Амага), часто используемых в p—v—T-измерениях при высоких давлениях.

Прямые методы

Методы измерения температуры и давления уже обсуждались, поэтому рассмотрим теперь вопросы измерения массы используемого газа и объема, который он занимает. Указанные измерения основываются на тех же принципах, что и измерения при низких давлениях, но число их вариантов невелико. Обычно массу измеряют двумя методами: прямым взвешиванием или определяют объем газа при низком давлении. Последний метод равноценен определению числа молей при достаточно низком давлении. Его результаты часто выражают в системе относительных единиц, обычно называемых единицами Амага. При этом объем выражается через так называемый *нормальный объем*, т. е. объем, занимаемый газом при нормальных давлении и температуре (обычно 0° С и 1 *атм*). Этот объем газа не равен точно объему того же числа молей идеального газа и не совсем одинаков для различных газов. Более подробно единицы Амага обсуждаются ниже. Если плотность жидкости известна очень точно, как, например, для высших углеводородов алифатического ряда, то ее масса может быть определена из точных измерений объема.

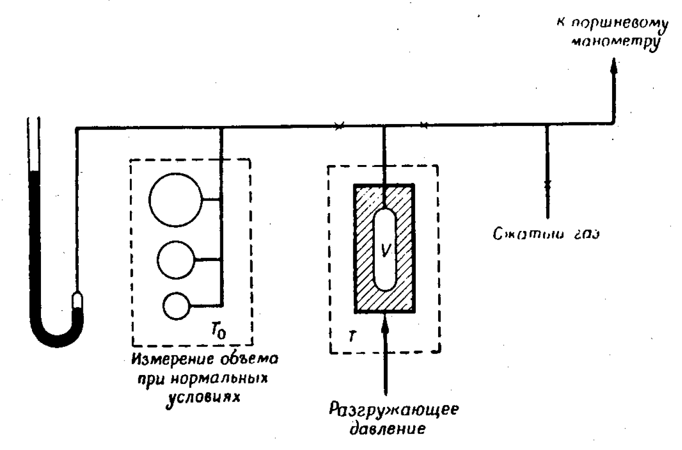
Все известные прямые методы определения объема можно подразделить на *методы постоянного* и *методы переменного объема* (пьезометры постоянного или переменного объема). Сначала рассмотрим методы с использованием пьезометра постоянного объема.

Один из самых простых методов p—v—T-измерений заключается в следующем. Сосуд известного объема заполняют газом, измеряют температуру и давление и после этого определяют количество газа взвешиванием сосуда с газом. Роупер [26] использовал этот метод при низких давлениях; при высоких давлениях он применялся лишь в отдельных случаях. Бенедикт

[74] определял абсолютную плотность азота таким путем при температурах от —183 до —100° C в области давлений 100—1250 *атм*. При этом металлический заполняющий капилляр пережимали зажимом и отрезали, в результате чего пьезометр отделялся от системы измерения давления. Однако более удобен метод, в котором с помощью миниатюрного игольчатого вентиля, установленного вблизи пьезометра, систему измерения давления можно отсоединить без необходимости пережимать и отрезать капилляр [75]. Авторы считают, что ошибка измерения не превышает 0,1% при температурах до 400° C и давлениях до 3500 *атм*. Вариант этого метода состоит в следующем. Пьезометр заполняют известным количеством вещества и затем измеряют давление как функцию температуры. Этот метод использовали Эйкен и Мейер [21] при низких давлениях, Мангольд и Франк [76] для хлористого водорода при температурах 60—400° C и давлениях 200—2000 *атм* и Томас [77] тоже для хлористого водорода при 0—75° C и давлениях до 200 *атм*. Кроме того, с помощью этого метода проводились $p—v—T$-измерения для фреонов [78] и недавно для щелочных металлов при температурах до 1400° C [79].

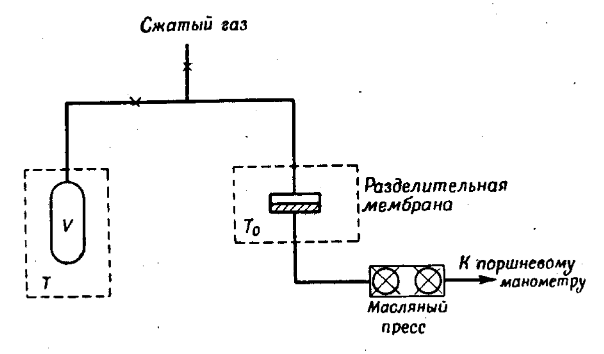
Метод пьезометра постоянного объема чаще применяется в сочетании с волюметрическим определением количества вещества в нормальных условиях, чем со взвешиванием. В этих экспериментах пьезометр заполняется газом до высокого давления, после чего измеряются температура и давление. Далее газ расширяется примерно до 1 *атм* в газовую бюретку, находящуюся при температуре, близкой к комнатной, и измеряется его давление. Так определяется нормальный объем. Затем пьезометр еще несколько раз заполняют газом до высокого давления. Таким образом измеряется pv-изотерма. При этом необходимо вводить поправку на изменение объема пьезометра в зависимости от температуры и давления и на газ, содержащийся в балластном объеме между пьезометром и газовой бюреткой. Впервые этот метод был использован Холборном и Шульце [10] в Физико-технической лаборатории в Берлине, а затем Холборн и Отто [80] с помощью этого метода исследовали ряд веществ в интервале температур от —258 до 400° C при давлениях до 200 *атм*. Схема установки приведена на фиг. 3.10. Исследования по этому методу были выполнены также Бартлеттом [81] и его преемниками [82] в интервале температур от —70 до 400° C при давлениях до 1000 *атм*. Этот же метод применялся последователями Бартлетта в Англии [83], Германии [84], Австралии [85], СССР [86] и США [87—89]. Точность 0,1% получается довольно легко, однако для достижения точности 0,01% необходимы исключительная тщательность и соответствующие меры предосторожности.

Метод пьезометра постоянного объема в сочетании с волюметрическим определением количества вещества использовали Мичельс и др. [90] для исследований в интервале температур



Фиг. 3.10. Установка для измерении при высоких давлениях с пьезометром постоянного объема при волюметрическом определении количества вещества.

от —180 до 0° C при давлениях до 1000 *атм*. Схема их установки приведена на фиг. 3.11. Особенностью этой установки является мембрана, отделяющая исследуемый газ при высоком



Фиг. 3.11. Метод пьезометра постоянного объема для измерений при высоких давлениях и низких температурах.

давлении от масляного пресса и поршневого манометра. Поскольку объемом под мембраной нельзя пренебречь в сравнении с объемом пьезометра, ее помещают в термостат. Пьезометр, имеющий объем V, заполняют газом при известном давлении и затем измеряют давление как функцию температуры при посто-

янном количестве газа. Если уравнение состояния газа при температуре заполнения (25° С) известно, то можно рассчитать количество газа. Это удалось сделать, так как ранее на другой установке авторы определили сжимаемость в интервале температур 0—150° С. В этом случае, как мы видим, количество газа определяется не через нормальный объем, так как давление при заполнении намного превышает атмосферное. Измерения при высоких температурах с помощью указанного метода также возможны, однако они не были сделаны. Подобный метод при низких давлениях использовался Эйкеном и Мейером; правда, количество вещества определялось взвешиванием. По оценке авторов ошибка измерений составляет 0,01%.

В 1930 г. Бин [91] использовал установку, подобную установке Мичельса [90], для быстрого, но не очень точного определения p—v—T-свойств природного газа при комнатной температуре. В его установке металлическая мембрана была заменена столбом ртути, а количество вещества определялось путем многократного расширения. Давление газа при достаточно высокой плотности измеряли как функцию температуры и затем часть газа выпускали в газовую бюретку. Эту операцию повторяют несколько раз, чтобы при одном заполнении выполнить измерения в широком интервале плотностей. Разновидность этого метода использовали Солбриг и Эллингтон [92]. По оценке авторов ошибка измерений составляет 0,1%.

Установка с пьезометром постоянного объема для использования при температурах до 20° К и давлениях до 200 *атм* была описана Джонстоном и Уайтом [93]. После измерения температуры и давления газа закрывали вентиль, находившийся в криостате, и откачивали газ из балластного объема (позже такой вентиль использовал Келлер [1]). Потом вентиль снова открывали, и газ из пьезометра поступал в газовую бюретку. Этим методом были исследованы водород и гелий.

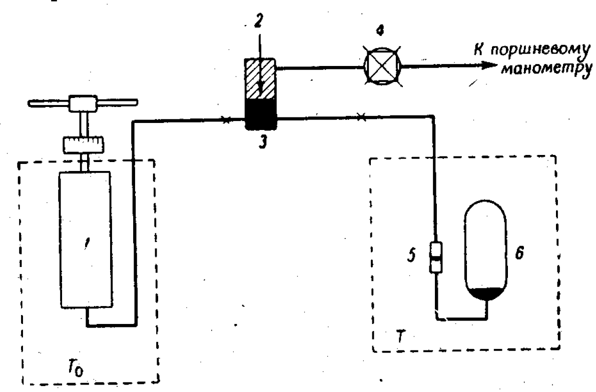
Следует отметить, что рассмотренные методы с использованием пьезометра постоянного объема можно разделить на две группы в зависимости от того, в каких условиях проводятся измерения — при постоянной температуре (изотермы) или при постоянной плотности (изохоры). Измерения в этих двух случаях проводятся следующим образом. В первом методе температура пьезометра поддерживается постоянной, а давление и плотность изменяются при многократном заполнении пьезометра различными количествами газа. Во втором методе пьезометр заполняется определенным количеством газа и изменяется его температура. В обоих случаях измерения занимают больше времени и оказываются более трудоемкими, чем измерения по методам пьезометра переменного объема. Однако рассматриваемые методы охватывают очень широкий интервал температур, что невозможно при использовании методов пьезометра переменного объема, когда ртуть находится при температуре опыта.

Общим для последних методов является то, что определенная масса газа сжимается при постоянной температуре. Различаются же они по тому, как определяется объем газа на любой стадии сжатия. В одном случае пьезометр представляет собой трубку, по которой движется ртуть, а в другом используется фиксированный объем — несколько стеклянных или кварцевых шаров, соединенных тонкими капиллярами. Сначала рассмотрим первый вариант.

В своих первых работах в этой области Эндрюс и Амага вместо пьезометра использовали калиброванный по длине стеклянный капилляр, запиравшийся ртутью. По положению ртути определялся объем, занятый газом. Камерлинг-Оннес [52а, 94] в Лейдене применял этот метод для измерения сжимаемости гелия. Положение ртути в капилляре можно определять визуально с помощью катетометра [94—102] или по изменению электрического сопротивления проволоки, натянутой вдоль оси капилляра [103, 104]. Во всех случаях необходимо вводить поправки, учитывающие влияние мениска ртути в капилляре и температурное расширение стекла. Используя прибор подобного типа, Амага удалось создать давление до 450 *атм*, хотя в таких случаях максимальное давление обычно не превышает 150 *атм*. Верхний предел температуры определяется давлением паров ртути над ее поверхностью. При температуре выше 150° С необходимо принять соответствующие меры, чтобы быть уверенным в том, что пары ртути находятся в равновесии с исследуемыми парами или газом. Коннолли и Кандалик [102], использовавшие подобный прибор вплоть до 300° С, обнаружили, что даже при перемешивании с помощью магнитной мешалки (стальной шарик) со скоростью 50 *цикл/сек* для достижения равновесия паров ртути с парáми исследуемого вещества или газом требовалось больше 2 *час*. Более подробно проблема растворимости ртути в сжатых газах обсуждается в конце этой главы. При использовании рассмотренного выше метода ошибка измерений составляет примерно 0,1%.

Кейс [105], а позднее Битти [106] в Массачусетском технологическом институте, усовершенствовав этот метод, проводили измерения с ошибкой порядка 0,01%. Схема их установки приведена на фиг. 3.12. Золотой диск *5* запирает предварительно взвешенное количество вещества в объеме *6*. Давлением, создаваемым калиброванным ртутным инжектором *1*, этот диск разрушается. Чувствительность инжектора составляет 0,004 $см^3$. Поправка на деформацию при высоком давлении определяется в холостом опыте при откачанном объеме *6*. Максимальное давление в опыте обычно составляет примерно 500 *атм*.

На установке такого типа можно проводить эксперименты как по изотермам, так и по изохорам. Сейдж, Шаафсма и Лейси [107] и их сотрудники Олдс и Ример в Калифорнийском технологическом институте использовали установку, подобную установкам Кейса и Битти, для измерения p—v—T-свойств различных углеводородов и их смесей. Недавно Дуслин и др. [108] в Бартлесвильском нефтяном исследовательском центре (шт. Оклахома) применили установку подобного типа для определения p—v—T-свойств метана и различных фторированных углеводородов. Эти эксперименты были выполнены с особой тщательностью при использовании очень чистых веществ. Возможно,



Фиг. 3.12. Метод Битти для измерений при высоких давлениях.

1 — калиброванный ртутный инжектор; *2* — электрический контакт; *3* — разделитель ртуть—масло; *4* — масляный пресс; *5* — золотой диск; *6* — сосуд.

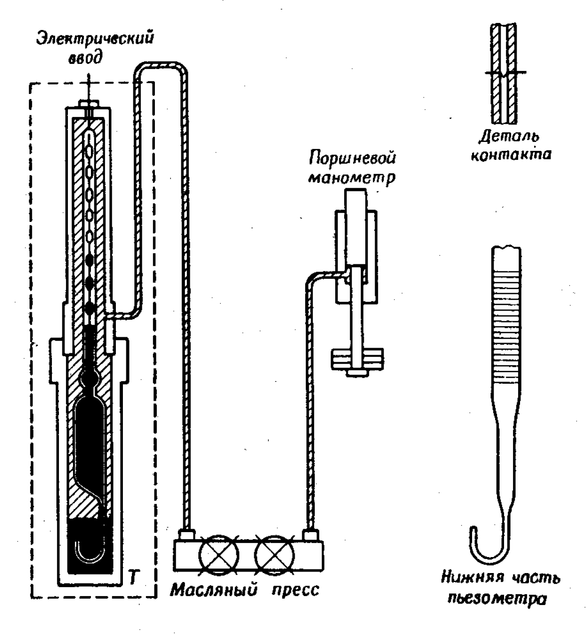
исследователи достигли предельной точности для данного метода. Другие работы с использованием этого метода, по-видимому, проводились только в США [109—115].

Измерения при очень высоких давлениях (около 15 000 *атм*) были проведены Бриджменом [73] на установке с поршнем. Газ подавали в установку при высоком давлении (порядка 2000 *атм*) и измеряли положение поршня как функцию давления. Иногда между поршнем и газом помещали жидкость, сжимаемость которой хорошо известна. Полученные результаты дают ценную информацию о свойствах сильно сжатых газов, однако они выходят за рамки настоящей книги.

Рассмотрим метод пьезометра переменного объема, схема которого приведена на фиг. 3.13.

Стеклянный пьезометр состоит из ряда шаров, соединенных тонкими капиллярами. Пьезометр помещен в сосуд высокого давления, в котором находится ртуть или масло. Таким образом, его стенки находятся лишь под небольшим перепадом давления.

В капилляры, соединяющие шары, введены контакты из платиновой проволоки, причем объем между каждой парой контактов должен быть точно измерен. Первый шар, объем которого намного превышает объем остальных шаров, используется для определения нормального объема газа перед началом опыта (до того как пьезометр помещается в сосуд высокого давления). При проведении опыта ртуть прессом подается в пьезометр до



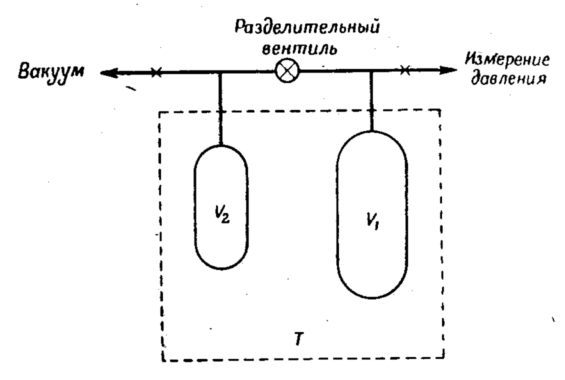
Фиг. 3.13. Установка Мичельса с пьезометром переменного объема для измерений при высоких давлениях.

соприкосновения с первым электрическим контактом, и в этот момент измеряется давление. Затем ртуть движется вверх ко второму контакту и т. д. Для проведения измерений до 3000 *атм* обычно достаточно трех шаров. Чтобы достичь более высоких давлений, необходимо увеличить давление при заполнении пьезометра. Нормальный объем определяется при одном заполнении; в остальных случаях количество газа рассчитывается по собственным измерениям. При обработке результатов необходимо вводить поправку на влияние мениска ртути и изменение объема стеклянного пьезометра в зависимости от температуры и давления. Из-за коррозии платиновых контактов при действии ртути максимальная температура опытов не должна превышать 150° С.

Впервые рассмотренная установка была предложена Тейтом и Амага (см. [40]), а позднее аналогичную установку использовали в лаборатории Амстердамского университета Констамм и Вальстра [116], которые занимались исследованием водорода. Однако самые точные измерения по этому методу были проведены в той же лаборатории Мичельсом и др. [117]. В СССР установка подобного типа применялась для исследования метанола [118] и аммиака [118а]. Точные измерения проводились еще в двух других лабораториях. Хагенбах и Камингс [119] исследовали в 1953 г. смеси азота и этилена, а недавно Шамп и др. [119а] провели очень тщательное исследование метана и закиси азота высокой чистоты. Интересно отметить, что последние результаты по метану хорошо согласуются с данными, полученными Дуслином и др. [108] на установке типа установки Битти. Рассмотренный выше метод пьезометра переменного объема использовался в ряде случаев также для технических измерений промышленных газов [120].

Методы последовательного расширения

В 1936 г. Барнетт [121] предложил метод последовательного расширения, в котором не требуется точно определять объем и количество вещества, проводить абсолютные измерения температуры и использовать ртуть как запирающую жидкость. Схема установки последовательного расширения Барнетта приведена на фиг. 3.14. Первоначально неизвестное количество газа при достаточно высоком давлении заполняет объем V_1, и при закрытом вентиле измеряется давление. Затем вентиль открывается и газ расширяется в объем V_2; после того как температура установится, снова измеряется давление. Далее вентиль закрывается, объем V_2 откачивается, измеряется давление и т. д. Эта операция повторяется до тех пор, пока давление не становится достаточно низким. В большинстве установок по методу Барнетта объемы V_1 и V_2 находятся при одинаковой температуре. Однако Шнейдер [122] нашел, что для работы при температуре до 1200° С с гелием один объем лучше поддерживать при невысокой температуре, при которой известны p—v—T-свойства газа, и изменять температуру другого объема. Предложенный Шнейдером метод больше похож на метод газового термометра постоянного давления, чем на метод Барнетта.



Фиг. 3.14. Схема установки с использованием метода последовательного расширения Барнетта.

На основании результатов измерения давлений до и после расширения можно рассчитать коэффициент сжимаемости и вириальные коэффициенты, причем для этого необходимо знать только отношение двух объемов. Для идеального газа отношение объемов до и после расширения равно отношению давлений при расширении, поэтому для реальных газов это отношение может быть получено экстраполяцией результатов на нулевое давление. Для нахождения отношения объемов можно применять различные методы. Барнетт первоначально предложил определять его из опытов с гелием в качестве эталонного газа; при этом предполагается, что оно остается постоянным во время опыта. Однако в большинстве последних исследований применялся метод, который позволяет определять отношение объемов для каждой серии расширений. Методы определения отношения объемов обсуждали Зильберберг, Кобе и Маккетта [123]. Гувер, Кэнфилд, Кобаяси и Леланд [124] разработали итерационный метод для выделения вириальных коэффициентов непосредственно из результатов измерений давления, а Зильберберг, Лин и Маккетта [124а] описали точный графический метод обработки результатов.

Шнейдер и др. [122, 122а] в лаборатории Национального исследовательского совета Канады использовали свою модификацию метода Барнетта и провели широкое исследование p—v—T-свойств целого ряда веществ. В их работе с гелием при температурах до 1200° С были получены, вероятно, самые точные высокотемпературные p—v—T-данные по сравнению с известными данными для любого другого вещества.

Метод Барнетта применяли в основном исследователи в Канаде и США [114, 125—132]. Однако Батчер и Дадсон [133] из Национальной физической лаборатории (Англия) опубликовали результаты первой серии тщательных измерений по методу Барнетта, а в Имперском колледже Роулинсон и др. [134] построили установку для точных измерений при низких температурах.

Основным недостатком метода Барнетта является то, что с его помощью невозможно проводить измерения в областях,

где pv есть быстроменяющаяся функция p. Другими словами, метод нельзя применять при давлениях выше ~200 *атм* для обычных газов, в критической области и вблизи кривой насыщения.

Расчет вириальных коэффициентов

Экспериментальные p—v—T-данные при высоких давлениях, полученные по изотермам или изохорам, в конечном счете приводятся к изотерме, которая может охватывать область давлений от 10 до нескольких тысяч атмосфер. Для описания данных на изотермах, как правило, используются полиномы, и вопрос состоит в том, насколько коэффициенты полиномиального ряда соответствуют теоретическим вириальным коэффициентам бесконечного ряда. Этого недостаточно для того, чтобы сделать вывод, что можно найти полином, который будет описывать экспериментальную изотерму со случайными отклонениями, не превышающими ошибку эксперимента.

Мичельс, Эбелс, тен-Селдам и де Грааф [135] детально рассмотрели эту проблему на примере изотермы 49,712° С двуокиси углерода. Эта изотерма, ненамного отличающаяся от критической изотермы 31,1° С, состоит из 33 точек при максимальной плотности, которая в 600 раз превышает плотность при нормальных условиях (0° С, 1 *атм*). Изотерма описывалась полиномами степени от 5 до 13. Было обнаружено, что все полиномы степени выше 10 дают случайное отклонение от экспериментальных точек с практически идентичными первыми шестью коэффициентами. Такая же процедура была затем успешно повторена для более узкого интервала по плотности, причем степень полинома для описания данных со случайным отклонением оказалась меньше и коэффициенты этого полинома хорошо согласовывались с коэффициентами полинома, описывающего весь интервал плотностей. Недавно Холл и Кэнфилд [135а] развили этот анализ, применив более объективный критерий для определения качества описания данных и использовав лучший метод расчета.

Из работы Холла и Кэнфилда вытекает следующий вывод: если полином хорошо описывает экспериментальные точки, т. е. случайное отклонение не превышает ошибки измерения, то по крайней мере второй и третий (а возможно, и четвертый) вириальные коэффициенты хорошо передаются соответствующими полиномиальными коэффициентами. Против слишком буквального понимания этих выводов говорит то, что вириальные коэффициенты, полученные Батчером и Дадсоном [133] из измерений при давлениях ниже ~2 *атм*, хорошо согласуются с результатами Мичельса, но тем не менее отличаются от них на величину, превышающую ошибку их определения, приведенную Мичельсом. Это подтверждается также специальными исследованиями второго вириального коэффициента ксенона при 25° С [136]. Хотя полученные из измерений при высоких давлениях данные достаточно точны, они отличаются от значений для низких давлений на величину, превышающую погрешность определения самих коэффициентов.

Иллюстрируем приведенные примеры для двуокиси углерода и ксенона цифрами. Величина B имеет порядок —100 *см³/моль*. Ошибка определения B из данных при высоких давлениях равна ±0,2 *см³/моль* или меньше, но в действительности, как это следует из сравнения с данными, полученными при низких давлениях, эта ошибка составляет примерно 3 *см³/моль*. Аналогично обстоит дело и с коэффициентом C. Величина C имеет порядок 4000 $(см^3/моль)^2$, ошибка из внутреннего согласования составляет ±40 $(см^3/моль)^2$, а в действительности она равна примерно 1000 $(см^3/моль)^2$.

Короче говоря, действительная ошибка определения вириальных коэффициентов на основе измерений при давлениях выше 10 *атм* оказывается на порядок выше, чем ошибка, определяемая из внутреннего согласования данных. Таким образом, для точного определения вириальных коэффициентов необходимы измерения при давлениях по крайней мере до 1—2 *атм*.

Замечания о единицах измерения

В литературе результаты экспериментальных p—v—T-измерений приводятся обычно в самых различных единицах. Ниже обсуждаются некоторые системы единиц измерения и переход от одной системы к другой.

Результаты p—v—T-измерений лучше всего было бы приводить в системе СГС, в которой объем измеряется в *см³*, давление — в барах или торах (единицы измерения давления обсуждались в разд. 3.2). Вириальные коэффициенты в этой системе единиц имеют размерность $(см^3/моль)^n$, где n — целое число.

Некоторые старые результаты измерений объема при высоких давлениях выражены в единицах Амага, где за единицу объема принимается объем, занимаемый газом в нормальных условиях (0° С, 1 *атм*). Если этот нормальный объем обозначить V_0, то плотность ρ_A и удельный объем v_A в единицах Амага будут равны

$$\rho_A = V_0/V, \quad v_A = V/V_0 = 1/\rho_A, \tag{3.16}$$

а произведение pv в единицах Амага составляет

$$(pv)_A = pV/p_0V_0, \tag{3.17}$$

где $p_0 = 1$ *атм*. Исторически такая система единиц была выбрана для того, чтобы не снижалась точность экспериментальных

измерений за счет неопределенности в значениях молекулярного веса или газовой постоянной.

Иногда результаты измерений (правда, теперь очень редко) выражают в так называемой берлинской системе, в которой единицей давления является 1 *м рт. ст.*, а нормальный объем V_0' относится к 0 °C и 1 *м рт. ст.* Тогда плотность, удельный объем и произведение pv в этой системе единиц будут соответственно

$$\rho_B = V_0'/V, \quad v_B = V/V_0', \quad (pv)_B = pV/p_0' V_0', \tag{3.18}$$

где $p_0' = 1$ *м рт. ст.*

Взаимосвязь этих единиц лучше всего можно иллюстрировать с помощью уравнения состояния

$$pv/RT = 1 + B/v + C/v^2 + \ldots \text{ (СГС)}, \tag{3.19}$$

$$(pv)_A = a + b/v_A + c/v_A^2 + \ldots \text{ (единицы Амага)}, \tag{3.20}$$

$$(pv)_B = \alpha + \beta p_B + \gamma p_B^2 + \ldots \text{ (берлинские единицы)}, \tag{3.21}$$

где p_B выражено в метрах ртутного столба. Если R выразить в *см³·атм/моль*·°К, то можно написать

$$V_0 = RT/a, \quad V_0' = 0{,}76RT/\alpha, \tag{3.22}$$

$$B = RTb/a^2 = 0{,}76RT\beta/\alpha, \tag{3.23}$$

$$C = (RT)^2 c/a^3 = (0{,}76RT)^2 [(\gamma/\alpha) + (\beta/\alpha)^2] \tag{3.24}$$

и т. д.

3.5. ДРУГИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВИРИАЛЬНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ

Основу для определения вириальных коэффициентов составляют p—v—T-данные, различные методы получения которых обсуждались выше. В этом разделе рассматриваются еще девять методов, применяемых гораздо реже, с помощью которых можно определить вириальные коэффициенты. Методы измерения температуры и давления уже обсуждались, поэтому основное внимание будет уделено другим измерениям.

Оптический метод и метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР)

Оптический метод, не получивший широкого применения [137], состоит в измерении показателя преломления в зависимости от давления при постоянной температуре. Показатель преломления n связан с плотностью уравнением в вириальной

форме

$$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right) v = P^0 (1 + \mathscr{B}\rho + \mathscr{C}\rho^2 + \ldots), \tag{3.25}$$

где P^0 — поляризация одной молекулы, не зависящая от температуры и давления; $\mathscr{B}$, $\mathscr{C}$ и т. д. — так называемые рефракционные вириальные коэффициенты, отражающие поляризацию пары молекул, трех молекул и т. д. При умеренных плотностях можно ограничить число членов уравнения (3.25), взяв только $\mathscr{B}\rho$ и уравнение состояния со вторым вириальным коэффициентом

$$pv = RT(1 + B\rho + \ldots). \tag{3.26}$$

Поделив уравнения (3.25) и (3.26), получим

$$\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right) \frac{RT}{p} = P^0 [1 + (\mathscr{B} - B)\rho + \ldots], \tag{3.27}$$

$$= P^0 [1 + (\mathscr{B} - B)(p/RT) + \ldots]. \tag{3.28}$$

Таким образом, если установить зависимость показателя преломления от давления, то можно определить разность вириальных коэффициентов ($\mathscr{B}$—B), не проводя сложных измерений плотности[1]. Практически второй рефракционный вириальный коэффициент $\mathscr{B}$ обычно пренебрежимо мал по сравнению со вторым вириальным коэффициентом B из уравнения (3.26), поэтому B можно получить непосредственно из измерений показателя преломления. В принципе этот метод применим и к высшим вириальным коэффициентам. В работах [137] рассмотренный метод применялся для определения B этилена и неопентана. Очевидно, справедливо отметить, что оптический метод не имеет особых преимуществ по сравнению с обычными методами и только вместо плотности здесь измеряются показатели преломления.[2]

Если необходимо разделить вириальные коэффициенты $\mathscr{B}$ и B, то в этом случае нужны прямые измерения плотности. Такая процедура была выполнена Оркатом и Коулом [138], но они измеряли не показатель преломления, а диэлектрическую проницаемость аргона, двуокиси углерода и этилена. К преимуществам оптического метода можно отнести то, что он дает иную информацию о межмолекулярных силах по сравнению с информацией, получаемой из измерений плотности.

Благодаря широкому применению в химических лабораториях ЯМР-спектрометров измерения ядерного магнитного резонанса часто проводят с целью получения информации об уравнении состояния, особенно если скорость измерения важнее, чем

---

[1] Эта задача решена без измерения плотности в работе [204]. — *Прим. ред.*

[2] Как показано в работе [204], преимущество оптического метода состоит в более точном измерении n при низких плотностях. — *Прим. ред.*

точность. Измерения можно проводить в широких интервалах температур и давлений для всех газов с ядрами ненулевого спина.

Метод ЯМР основывается на следующем эффекте. Если система, обладающая ядерным спином, находится в тепловом равновесии с окружающей средой и располагается в сильном постоянном магнитном поле, то при наложении слабого радиочастотного поля с резонансной частотой (частотой Лармора) ядро индуцирует сигнал величиной [139]

$$S = Kn_p(\rho/M)\,\delta, \tag{3.29}$$

где K — постоянная прибора; n_p — число протонов на молекулу (предположим, что именно протоны вызывают сигнал); $\delta = 2\mu\mathscr{H}/kT$ — парциальный избыток протонов, находящихся на низшем уровне энергии; ρ и M — общепринятые обозначения плотности и молекулярного веса. Таким образом измеряют S и рассчитывают сжимаемость, предварительно определив постоянную K с помощью газа с известной сжимаемостью. Если в качестве такого газа используется водород H_2, то отношение сигнала исследуемого газа к сигналу водорода может быть записано следующим образом:

$$\frac{S}{S_{H_2}} = \frac{n_p}{2}\left(\frac{p}{p_{H_2}}\right)\left(\frac{z_{H_2}}{z}\right)\left(\frac{T_{H_2}}{T}\right)^2. \tag{3.30}$$

Значения z для метана и этилена, полученные таким методом, согласуются с точностью в несколько процентов с принятыми значениями для этих соединений в пределах давления 27—58 *атм* при температуре около 210° К [139]. Подобный метод использовали Опфер, Лущинский и Норберг [139] для исследования паров He^3 при 2 и 3,1° К.

Джоулево-томсоновское расширение

Как было показано в разд. 2.10, адиабатный коэффициент Джоуля $\eta \equiv (\partial T/\partial V)_E$ находится в квадратичной зависимости от давления (плотности) и стремится к нулю при приближении давления к нулю. Поэтому он не очень полезен для определения вириальных коэффициентов и почти никогда не использовался с этой целью. Самое последнее измерение η и связанного с ним изотермического коэффициента λ, определяемого выражением

$$\lambda \equiv (\partial E/\partial V)_T = -\eta C_V,$$

было выполнено Бейкером [140] в 1943 г.

Коэффициенты Джоуля—Томсона адиабатный дроссель-эффект

$$\mu \equiv (\partial T/\partial p)_H$$

и изотермический дроссель-эффект

$$\varphi \equiv (\partial H/\partial p)_T = -\mu C_p$$

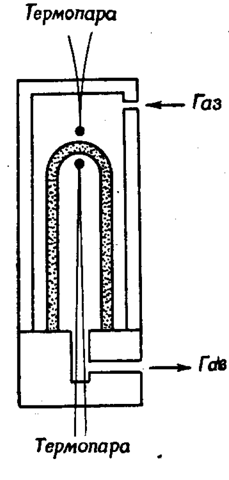
не обращаются в нуль при нулевом давлении, и их часто используют при исследовании реальных газов. Обзоры экспериментальных работ по адиабатному дроссель-эффекту сделаны Кестером [141] до 1905 г., Хокстоном [141а] до 1919 г., Джонстоном и Уайтом [141б] до 1946 г. и Поттером [141в] до 1961 г. После обзора Джонстона и Уайта было выполнено очень мало работ по дроссель-эффекту, так что ниже рассматриваются только четыре общих метода, применяемых для измерения эффекта Джоуля—Томсона.

Для того чтобы измерить адиабатный дроссель-эффект μ, необходимо измерить разность температур на дроссельном устройстве, на котором поддерживается постоянный перепад давления. Если во время опыта выполняются условия адиабатичности, то адиабатный дроссель-эффект будет равен отношению $\Delta T/\Delta p$. Существуют три типа дроссельных устройств: дроссельный вентиль, или диафрагма, пористый дроссель с осевым потоком и пористый дроссель с радиальным потоком газа. Для измерения разности температур используются термометры сопротивления, термопары и жидкостные термометры. Перепад давления на дроссельном устройстве также измеряется с помощью обычных приборов.

Джоуль и Томсон в своих первых опытах пользовались вентилем, но затем заменили его пористым дросселем. Дроссельный вентиль применяли Ольшевский [142], Брэдли и Хейл [143] и Дальтон [144]. Джонстон [145] установил, что основным источником ошибок в ранних измерениях являлся термический эффект «кинетической энергии струи». С помощью этого эффекта неупорядоченная энергия теплового движения превращается в упорядоченную кинетическую энергию струи, что приводит к снижению температуры на выходе из вентиля. Джонстон [145] разработал вентиль специальной конструкции для уменьшения этого эффекта и тепловых потерь. Тонкий корпус вентиля был сделан из монеля, клапан — из черного дерева, а седло клапана — из железного дерева. Этот вентиль использовался при измерениях адиабатного дроссель-эффекта водорода и дейтерия при температурах жидкого воздуха и комнатной температуре [146]. Дроссельный вентиль, или диафрагма, использовался также в работах [147—150].

В большинстве экспериментов Джоуль и Томсон использовали твердый цилиндрический пористый дроссель с газовым потоком, параллельным оси цилиндра. Этот метод имеет два недостатка: для прохождения газа через такое дроссельное устройство необходима большая разность давлений и, кроме того,

дроссель окружен металлом, что приводит к большим тепловым потерям. Основное преимущество такого дросселя состоит в том, что пористый материал, из которого он сделан, имеет низкую теплопроводность. Из современных исследователей рассмотренный метод использовали только Поттер и др. [151]. Проблема тепловых потерь в их установке была решена следующим образом. Измерения проводились в газовом потоке, протекающем через центральную часть цилиндра, а газ, протекающий по наружной части цилиндра, являлся тепловым изолятором.



Фиг. 3.15. Измерение адиабатного дроссель-эффекта с радиальным потоком газа и пористой перегородкой.

Большинство экспериментальных работ, посвященных адиабатному дроссель-эффекту, было выполнено на установках с пористым дросселем и радиальным газовым потоком. Этот метод был предложен Рено и развит Барнеттом и Роэбуком [152]. Установка для проведения опытов по данному методу состоит из пористого стакана (обычно керамического) с тонкими стенками. Газ входит снаружи, проходит через стенки и выходит через открытый конец стакана. На фиг. 3.15 приведена схема установки Роэбука и др. [153], на которой в Висконсинском университете проводились измерения адиабатного дроссель-эффекта различных газов. Этот же метод использовали Хокстон [141а], Шмидтке [155] и Сейдж и Лейси [154], причем последние провели обширное исследование углеводородов. Основное преимущество метода с радиальным газовым потоком состоит в том, что уменьшаются тепловые потери и, кроме того, тонкие стенки стакана позволяют увеличить расход газа.

Изотермический дроссель-эффект φ может быть определен путем измерения количества тепла, необходимого для поддержания во время дросселирования постоянной температуры. Преимуществом при измерении φ является меньшее влияние тепловых потерь на результаты, а также то, что при их обработке не надо знать C_p. К недостаткам относятся необходимость точного измерения расхода и тот факт, что метод можно использовать только при отрицательных значениях φ. Кейс и Коллинз [156], а также Эйкен, Клузиус и Бергер [157] в 1932 г. независимо разработали метод измерения φ с использованием в качестве дроссельного устройства сначала длинного капилляра, а позже вентиля. Гусак [158] использовал метод Эйкена с некоторыми усовершенствованиями. Затем этот метод был улучшен в работе Ишкина и др. [158а]. В этих работах, как и в работе Андерсена [159] с фиксированной диафрагмой, регулирование дросселя возможно только после разборки установки. Этот недостаток был устранен в работе Чарнли и др. [160], где дроссель может регулироваться снаружи калориметра.

Вообще говоря, величина адиабатного дроссель-эффекта для любого газа может быть рассчитана из p—v—T-измерений с погрешностью, не превышающей погрешность прямого измерения. Видимо, именно по этой причине число экспериментальных работ в этом направлении в последнее время заметно сократилось.

Динамическое сжатие или расширение

Как известно, скорость сжатия (или расширения) газа поршнем зависит от свойств газа, которые описываются уравнением состояния. Эксперименты показывают, что процесс сжатия или расширения может быть проведен изоэнтропически. При этом можно получить зависимость плотности от давления при постоянной энтропии в области низких температур (расширение) или высоких температур (сжатие), т. е. там, где трудно (или пока даже невозможно) проводить равновесные измерения. Этот метод дает также информацию по релаксационным эффектам, которые имеют место при быстром сжатии или расширении (например, ядерные эффекты при быстром расширении в конденсированную фазу), но эти вопросы выходят за рамки настоящей книги. Славский, Мичельс и Джекобс [161] впервые детально изучили процессы, происходящие в газе при быстром расширении или сжатии. Они показали, что можно предсказать движение поршня с ошибкой эксперимента, если имеется точное уравнение состояния газа и предполагается, что газ расширяется изоэнтропически. Движение поршня определялось системой, состоявшей из десяти электрических контактов, расположенных вдоль внутренней поверхности цилиндра. Сейгел [162] первым пытался решить обратную задачу — по измеренному перемещению поршня получить данные об уравнении состояния. Однако при решении этой задачи он встретился с большими трудностями, так как располагал только десятью экспериментальными точками. Позднее в Мэриленде была создана установка, в которой перемещение поршня определялось с помощью микроволнового интерферометра [163]. На установке было получено 200 экспериментальных значений, по которым удалось рассчитать изоэнтропическую зависимость плотности от давления для аргона в широком диапазоне параметров. Расхождение с данными, полученными на основании равновесных свойств, составило примерно около 1% [164].

Некоторые измерения проводились также и при динамическом изотермическом сжатии газа поршнем, но при этом не были

получены данные об уравнении состояния исследуемого газа [165]. Очень сильное сжатие в жидкостях (до 10^5 *атм*) производилось с помощью взрывных ударных волн [166]. Были получены интересные результаты, однако их обсуждение выходит за рамки настоящей книги.

Измерение скорости звука

Скорость звука связана с уравнением состояния простым соотношением

$$v_{\text{зв}}^2 = (\partial p/\partial \rho)_{\text{адиабат}}.$$

С точностью до второго вириального коэффициента это дает

$$v_{\text{зв}} = v_{\text{зв}}^0 [1 + S(p/RT) + \ldots], \quad (3.31)$$

где $v_{\text{зв}}^0$ — величина, относящаяся к идеальному газу, и

$$S = B + \frac{RT}{c_v^0}\frac{dB}{dT} + \frac{(RT)^2}{2c_v^0 c_p^0}\frac{d^2B}{dT^2}. \quad (3.32)$$

В этом уравнении c_p^0 и c_v^0 — мольные теплоемкости при постоянном давлении и постоянном объеме для идеального газа. Таким образом, измерение скорости звука в зависимости от давления дает сведения о B и его двух производных, если известна c_v^0 (так как $c_p^0 = c_v^0 + R$). В общем случае второй вириальный коэффициент чаще используется для корректировки скорости звука, которая необходима при расчете других свойств, например отношения теплоемкостей или вибрационного времени релаксации. Однако как метод определения B (или S) определение скорости звука имеет ряд преимуществ: измерения проводятся гораздо быстрее, нечувствительны к адсорбции, что важно для полярных газов, и возможны при температурах, когда возникают большие трудности для обычных методов.

Скорость звука в простых газах, особенно при низких температурах, измеряли Иттербек и др. [167].

Недавно Лестц и Гроув [168] поставили под сомнение применимость метода для определения B, так как B определяется двойным интегрированием, и поэтому S необходимо определять очень точно. Однако, поскольку речь идет об информации по межмолекулярным силам, следует отметить, что S так же полезно, как и B, и может быть определено из скорости звука с такой же точностью, как и B из p—v—T-измерений. Это недавно показали Коттрелл, Макферлайн и Рид [169] для сильно полярных газов NH_3 и HCN. Хорошие результаты по B для He^3 и He^4 при очень

низких температурах получили Гримсруд и Вернтц [170]. Горинг [171] обратил внимание на необходимость производить определение скорости звука для быстрого получения информации, достаточно точной для некоторых технических задач.

Уравнение Клапейрона и измерение теплоемкости

Неидеальность газа может быть определена чисто термодинамическим путем из данных по теплоте испарения и давлению насыщения с помощью уравнения Клапейрона

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V},$$

где p — давление насыщения; ΔH — теплота испарения; ΔV — изменение объема данной массы пара при испарении (кипении). Уравнение может быть представлено в следующем виде:

$$\frac{-\Delta H}{R[1-(v_{\text{ж}}/v)]\,[d\ln p/d(1/T)]} = \frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \ldots, \quad (3.33)$$

где $v_{\text{ж}}$ — мольный объем конденсированной фазы. Из этого уравнения видно, что pv/RT может быть определено, если точно известны давление насыщения, ΔH и приближенные значения мольных объемов (так как $v_{\text{ж}}/v$ вносит небольшую поправку). Однако ΔH обычно рассчитывают из уравнения (3.33), зная давление насыщения. Правда, Кертис и Гиршфельдер [172] еще в 1942 г. показали, что значение ΔH в предположении $pv/RT = 1$ обычно вычисляется с ошибкой до 6%. Они приписали это расхождение неидеальности газа и рассчитали из него значения вириальных коэффициентов. Это было первым систематическим использованием метода, хотя вириальный коэффициент B для винилхлорида был рассчитан таким образом гораздо раньше в работе [173].

Обычно одновременно с измерением теплоты испарения измеряется удельная теплоемкость пара. Как отмечалось в разд. 2.10, зная зависимость теплоемкости c_p от давления, можно получить данные по вириальным коэффициентам. В частности, вторая производная B может быть получена из соотношения

$$\lim_{p\to 0}\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -T\frac{d^2B}{dT^2}. \quad (3.34)$$

Такие измерения обеспечивают полезную проверку результатов, полученных из уравнения Клапейрона, и лишь в отдельных случаях используются для определения вириальных коэффициентов [174].

Основные работы, в которых использовалось уравнение Клапейрона, и работы по измерению удельной теплоемкости с целью определения вириальных коэффициентов провели Мак-

Каллах, Скотт и Уоддингтон и их коллеги [175] в Горном исследовательском центре (Бартлесвилл, шт. Оклахома). За последние 20 лет этими авторами опубликовано более 40 статей по вириальным коэффициентам (наряду с другими термодинамическими свойствами) для многих веществ. Кроме этих работ, рассматриваемый метод применялся в работах [176—181].

Основным преимуществом метода является возможность его использования в тех случаях, когда физические свойства веществ не позволяют применять обычные методы. В некоторых случаях наблюдалось неутешительное расхождение между результатами рассматриваемого и обычных методов [182], однако для сероуглерода CS_2 новые p—v—T-данные хорошо согласуются с косвенными измерениями [182а].

Смешение газов

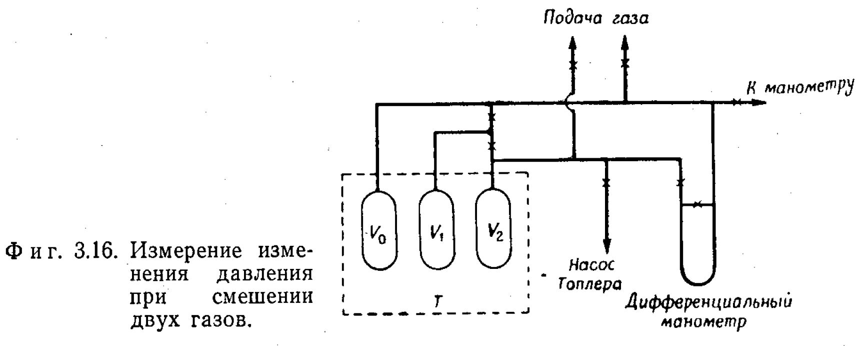
Все описанные методы можно применять как для чистых газов, так и для смесей. Если известен состав смеси и вириальные коэффициенты отдельных компонентов, то может быть рассчитан вириальный коэффициент взаимодействия (как рассматривалось в разд. 2.8), однако ошибка при этом накапливается. Для примера рассмотрим бинарную газовую смесь. Как уже указывалось выше, $B_{см}$ определяется следующим образом:

$$B_{см}=x_1^2B_{11}+2x_1x_2B_{12}+x_2^2B_{22}.$$

Если в эквимолярном растворе $B_{см}$, B_{11} и B_{22} имеют порядок -500 ± 5 *см³/моль*, а x_1 и x_2 известны с погрешностью, которая пренебрежимо мала по сравнению с погрешностью определения вириальных коэффициентов, то B_{12} будет равен —500 *см³/моль*, однако погрешность его определения составит $\pm10{,}6$ *см³/моль*, т. е. окажется в 2 раза больше, чем для чистых компонентов.

В этом и двух следующих разделах рассмотрены методы измерения вириальных коэффициентов взаимодействия B_{12} без накопления ошибки, о которой упоминалось выше. Первые два метода — это измерение изменения давления при смешении газов при постоянных температуре и объеме и измерение изменения объема при смешении при постоянных температуре и давлении.

Схема измерительной установки приведена на фиг. 3.16. Два сосуда V_1 и V_2, заполненные разными газами, находятся при одинаковых температуре и давлении. Затем эти сосуды соединяются, газы смешиваются и определяется давление после смешения (третий объем V_0, заполненный газом, устраняет ошибки, которые могли бы возникать при небольших флуктуациях температуры). Величина Δp связана с плотностью компонентов ρ_1 и ρ_2 (*моль/см³*) и избыточным вторым вириальным



Фиг. 3.16. Измерение изменения давления при смешении двух газов.

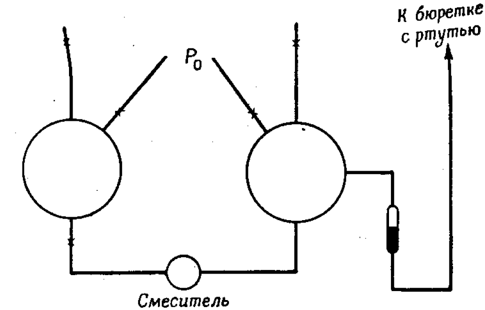
коэффициентом $E=B_{12}-\frac{1}{2}(B_{11}+B_{22})$ уравнением

$$\frac{\Delta p}{p_{нач}}=\frac{\rho_2E}{2\,(1+B_{11}\rho_1)}+\frac{(\rho_2-\rho_1)^2}{4\rho_1\rho_2}+\ldots\,. \tag{3.35}$$

Этот метод использовался в Лейдене [183] для измерения B_{12} при низких температурах, а Дином и Берном [184] для исследования отклонений реальных газов при высоких давлениях (что потребовало изменения конструкции) от законов Амага и Дальтона.

Еще раньше Эдвардс и Роузвир [185] использовали аналогичный метод, в котором определялось изменение объема. Связь между изменением объема ΔV и избыточным вторым вириальным коэффициентом E очень простая:

$$\frac{\Delta V}{nx_1x_2}=2E, \tag{3.36}$$



Фиг. 3.17. Измерение изменения объема при смешении двух газов.

где n — общее число молей газа. Схема установки Эдвардса и Роузвира приведена на фиг. 3.17. Позднее такую установку применяли Горский и Миллер [186], Лунбек, Мичельс и Бербум [187], а недавно при высоких давлениях — Бинаккер и др. [188]. Поскольку измерить ΔV при высоких давлениях трудно, вместо этого после смешения устанавливается начальное давление, для чего выпускается часть газа, количество которого измеряется.

Растворимость в сжатых газах

Если твердое вещество или жидкость поместить в сжатый газ, то образующиеся над их поверхностью пары приходят

в равновесие со сжатым газом. Другими словами, твердое вещество и жидкость как бы «растворяются» в сжатом газе. Если пары и газ образуют идеальную смесь, то «растворимость» будет пропорциональна их давлению с небольшой поправкой на внешнее давление (эффект Пойнтинга). Отклонение от идеальности приводит к изменению в растворимости, из которого можно получить сведения по вириальным коэффициентам взаимодействия. Общий обзор этого метода был сделан Роулинсоном и Ричардсоном [189]. Они вывели уравнение для случая увеличения растворимости при условии, что газ не растворяется в жидкости или твердом веществе и что мольная доля паров в газовой фазе мала:

$$\ln \frac{c_2}{c_2^0} = \frac{v_2 - 2B_{12}}{v} + \frac{v_2 B_{11} - \frac{3}{2} C_{112}}{v^2} + \ldots, \qquad (3.37)$$

где c_2/c_2^0 — отношение концентраций паров соответственно в сжатом газе и без сжатого газа; v_2 — мольный объем конденсированной фазы; v — мольный объем смеси паров и сжатого газа; B_{11} — второй вириальный коэффициент чистого сжатого газа; B_{12} и C_{112} — вириальные коэффициенты взаимодействия. Таким образом, предел величины $v \ln (c_2/c_2^0)$ дает B_{12}, причем для этого не надо знать B_{11}. Поправки на растворимость газа в жидкости или твердом веществе обсуждаются в работах [190, 191].

Изучение растворимости жидкостей в газах, помимо получения сведений о вириальных коэффициентах, часто представляет большой практический интерес. Например, растворимость паров воды в воздухе важна для метеорологов и инженеров, проектирующих вентиляционное и отопительное оборудование [190]. Другой пример — растворимость ртути в сжатых газах. Ее необходимо знать исследователям (для введения соответствующей поправки), использующим ртуть в качестве запирающей жидкости при проведении p—v—T-измерений в области высоких температур и давлений [192].

При получении вириальных коэффициентов метод растворимости можно применять только к смесям, один компонент которых остается газообразным при температурах ниже температуры кипения или замерзания другого компонента. Несмотря на это ограничение, в последнее время рассмотренный метод довольно часто использовался для получения информации, которую трудно получить другим путем [189—199].

Газожидкостная хроматография

Возможность использования газожидкостной хроматографии для получения B_{12} была впервые предложена Эвереттом и Стоддартом [200] и реализована двумя группами исследователей

для определения значений B_{12} различных смесей [201, 202]. Метод основан на измерении объемов, удерживаемых газом-носителем при различных давлениях газа-носителя, с последующей экстраполяцией на нулевое давление газа. Для такой экстраполяции предложены два метода приближенного описания процесса элюирования [201, 203], которые, к сожалению, дают различные значения B_{12} при обработке одних и тех же экспериментальных данных. Недавно Крюикшанк, Виндзор и Янг [202] сформулировали задачу по-новому с использованием местного давления и скорости на выходе газа-носителя. Это позволило более успешно производить экстраполяцию на нулевое давление.

Несмотря на то что этот метод относительно новый, можно ожидать, что он окажется очень полезным источником получения информации по B_{12}.

3.6. БИБЛИОГРАФИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РАБОТ

Была сделана попытка собрать вместе довольно полную библиографию всех опубликованных после 1920 г. работ по измерениям, из которых можно рассчитать вириальные коэффициенты. Библиография разделена на три части: первая относится к чистым газам, вторая — к бинарным смесям и третья — к многокомпонентным смесям. Ссылки на диссертации или труднодоступные работы не включены. Обзор заканчивается 1967 г.

Для каждого вещества или смеси ссылки приводятся в обратной хронологической последовательности, так как обычно (хотя и не всегда) последние результаты являются более надежными. Вещества приводятся в порядке увеличения их химической сложности, а именно:

He	H_2	H_2O	BF_3	Предельные углеводороды
Ne	N_2	H_2S	C_2N_2	Циклопарафины
Ar	O_2	CO_2	NH_3	Олефины и диеновые соединения
Kr	F_2	CS_2	PH_3	Ацетилены
Xe		N_2O	ClF_3	Ароматические углеводороды
	CO	NO_2		Органические азотсодержащие соединения
Na	NO	SO_2	SiF_4	Органические кислородсодержащие соединения
K	HCl	HCN	SF_6	Органические серусодержащие соединения
Cs			B_2H_6	Галогенированные предельные углеводороды
Hg			$Si(CH_3)_4$	Галогенированные олефины

Указанное в таблице сокращение НД (низкое давление) означает, что измерения проводились при ~ 1 *атм* или более низком давлении.

Чистые газы и пары

Вещество	Давление, *атм*	Температура	Ссылки и замечания
Гелий-3	НД	1,5—3,8° K	[224]
Гелий	3—80	30—500° C	[211]
	3—300	38,5; 100° C	[252]
	3,4—68,0	200, 300° C	[448]
	12—690	70—120° K	[449]
	НД	2—20° K	[359]; скорость звука
	3—500	От —140 до 0° C	[82, 195]
	6—100	175—475° C	[494]
	1—33	От —253,15 до 26,85° C	[489]
	6,3—272,2	От —23,3 до 54,4° C	[444]
	1—68,5	100, 200° C	[434]
	3—130	30° C	[247]
	2—103	30° C	[357]
	НД	<4,2° K	[223]
	6—60	600—1200° C	[495]
	6—80	0—600° C	[414]
	НД	65—90° K	[496]; скорость звука
	НД	9,6—20,5° K	[222]
	НД	1,7—2,7° K	[239]
	9—292	0—150° C	[311]
	2—60	4,2—20,4° K	[501]; метод Джоуля—Томсона
	НД	2,6—4,2° K	[221]
	2—123	0° C	[78]
	НД	2,6—4,2° K	[220]
	200—1800	13,5—20,4° K	[70]
	1—200	От —190 до 300° C	[385]; метод Джоуля—Томсона
	До 1000	От —70 до 200° C	[493]
	30—125	25—175° C	[161, 450]
	НД	0° C	[185]
	НД—105	От —258 до —183° C	[194]
	НД	0—100° C	[184]
	НД—105	От —183 до 50° C	[193]
	НД—105	От —183 до —50° C	[192]
	НД—105	0—400° C	[191]
	НД—105	0—100° C	[190]

См. также ранние работы Кеезома [219]

Вещество	Давление, *атм*	Температура	Ссылки и замечания
Неон	24—2900	0—150° C	[330]
	10—80	0—700° C	[339]
	НД	0° C	[185]
	20—50	0—100° C	[303]
	20—90	—207,9° C	[194]
	НД	0—100° C	[184]

Вещество	Давление, *атм*	Температура	Ссылки и замечания
Неон	НД—105	От —183 до 400° C	[193]
	22—93	От —217 до 20° C	[116]
Аргон	НД	80—190° K	[483]
	3—80	30—500° C	[211]
	2—500	От —130 до 0° C	[114]
	1—12	0, 30° C	[260, 261]; скорость звука
	НД	90° K	[361]
	НД	80—125° K	[148]
	26—200	От —183 до 0° C	[390]
	2—70	От —98,9 до 26,6° C	[466]; скорость звука
	6—1050	От —155 до —25° C	[328]
	НД	30—90° C	[108]
	10—80	0—600° C	[486]
	18—2900	0—150° C	[317]
	1—200	От —150 до 300° C	[386]; метод Джоуля—Томсона
	30—125	25—175° C	[450]
	НД	0° C	[22]
	НД—105	От —100 до 400° C	[193]
	НД—105	От —100 до —50° C	[192]
	НД—400	300, 400° C	[191]
	30—125	25° C	[295]
Криптон	НД	110—224° K	[483]
	6—3000	0—150° C	[458]
	НД	0, 30° C	[260, 261]; скорость звука
	НД	105—140° K	[148]
	НД	110—270° K	[452]
	10—80	0—600° C	[485]
	21—415	0—300° C	[34]
Ксенон	НД	25° C	[171]
	НД	0—40° C	[380]
	8—50	0—700° C	[487]
	16—2800	0—150° C	[327]
	20—406	16,65—300° C	[33]
Натрий	1,9—25,1	954—1385° C	[443]
Калий	2,3—27,2	871—1385° C	[443]
Цезий	1,1—33,2	707—1399° C	[443]
Ртуть	НД	100—500° C	[79]; калориметрия
Водород	НД	20—70° K	[244]
	НД	15—20° K	[467]

Вещество	Давление, *атм*	Температура	Ссылки и замечания
Водород	6—2950	От —175 до 150° С	[329]
	НД	20,4° К	[38]
	НД	30—90° С	[108]
	10—120	44,8—80,8° К	[246]; метод Джоуля—Томсона
	150—1250	64,5; 78,9° К	[120]
	НД—200	20—300° К	[207]
	НД	65—90° К	[463]; скорость звука
	300—1800	—84,9; 0° С	[217]
	НД—200	64—80, 288° К	[208]; метод Джоуля—Томсона
	10—3000	0—150° С	[304]
	25—1000	0—300° С	[492]
	НД	20—55° К	[265]
	НД	20—46° К	[409]
	НД—600	0, 25° С	[457]
	НД—1000	От —70 до 20° С	[17]
	30—125	25—175° С	[161, 450]
	НД	0° С	[185]
	НД—170	25° С	[431]
	НД	От —248,3 до —225,5° С	[343]
	30—60	0—100° С	[342]
	НД—1000	0—400° С	[16]
	50—1000	0° С	[15]
	20—100	—207° С	[194]
	46—205	0, 20° С	[470]
	НД—105	От —183 до 400° С	[193]
	НД	14—90° К	[462]
	НД—105	200° С	[191]
	НД—100	0—100° С	[189]
HD	НД	20—70° К	[244]
	НД	15—20° К	[467]
	НД	20,4° К	[38]
Дейтерий	НД	20—70° К	[244]
	НД	15—20° К	[467]
	6—2800	От —175 до 150° С	[329]
	НД	20,4° К	[38]
	150—1250	64,5; 78,9° К	[120]
	141—223	37,2; 41,2° К	[188]
	НД—190	64—80, 298° К	[209]; метод Джоуля—Томсона
	9—3000	0—150° С	[305]
	НД	20—46° К	[409]
Азот	3—300	38,5; 100° С	[252]
	99—578	320° К	[460]
	2—500	От —130 до 0° С	[114]

Вещество	Давление, *атм*	Температура	Ссылки и замечания
Азот	3—500	От —140 до 0° С	[82, 195]
	1—12	0, 30° С	[260, 261]; скорость звука
	6—100	175—475° С	[494]
	—	277,6—510,9° К	Неопубликованные данные Ганна; см. [200]
	НД	90° К	[361]
	2—20	50—150° С	[238]; метод Джоуля—Томсона
	3—130	30° С	[247]
	1—75	От —46 до 21° С	[464]; скорость звука
	НД	65, 90° К	[465]; скорость звука
	НД	30—90° С	[108]
	1,5—50	От —183 до 30° С	[201]; метод Джоуля—Томсона
	2—78	30° С	[357]
	НД	80—300° С	[488]
	НД—45	0—45° С	[92]; метод Джоуля—Томсона
	НД	65—90° К	[463]; скорость звука
	980—5800	От —175 до 200° С	[41]
	100—1250	От —183 до —100° С	[40]
	200—3000	0—150° С	[315]
	1—200	От —150 до 300° С	[387]; метод Джоуля—Томсона
	20—80	0—150° С	[312]
	55—416	0—150° С	[349]
	НД	0° С	[185]
	НД—1000	От —70 до 20° С	[17]
	НД—1000	0—400° С	[16]
	НД—1000	0° С	[15]
	25—205	0, 20° С	[470]
	НД	0—100° С	[184]
	НД—105	От —183 до 400° С	[193]
	НД—105	От —130 до —50° С	[192]
	НД—105	0—400° С	[191]
	23—60	От —150 до 20° С	[212]
	34—120	0—200° С	[437, 438]
	НД—105	0—100° С	[190]
	НД	76—90° К	[13]
Кислород	НД	90° К	[361]
	НД	30—90° С	[108]
	22—135	0—50° С	[324]
	НД	80—300° К	[488]
	НД	22,05° С	[59]
	НД	65—90° К	[463]; скорость звука
	НД	110—160° К	[64]; метод Джоуля—Томсона

Вещество	Давление, *атм*	Температура	Ссылки и замечания
Кислород	НД	21° C	[90]
	НД	0° C	[21]
	НД	0—100° C	[184]
	3—9	От —152 до —40° C	[341]
	НД—105	От —183 до 400° C	[193]
	НД—105	0—400° C	[191]
	20—60	0, 20° C	[253]
	5—175	24,95° C	[295]
	НД—105	0—100° C	[190]
Фтор	НД	80—300° K	[488]
Окись углерода	—	50—300° C	[100]
	НД	90,67° K	[297]
	18—3000	0—150° C	[319]
	НД	22,05° C	[59]
	НД	65—90° K	[463]; скорость звука
	1—600	0, 25° C	[457]
	НД—1000	От —70 до 200° C	[18]
	НД—170	25° C	[431]
	53—127	0° C	[166]
Окись азота	НД—170	4,4—104,4° C	[167]
	НД	122—308° K	[206]
	НД	127—178° K	[138]
	30—160	От —78,6 до 9,0° C	[65, 66]
Хлористый водород	92—2000	50—400° C	[289]
	56—2011	60—400° C	[158]
	35—200	0—75° C	[455]
Вода	НД	70—100° C	[273]; калориметрия
	НД—6	38—125° C	[97]; метод Джоуля—Томсона
	НД—390	100—550° C	[234]
	НД—400	100—550° C	[182]
	1—50	100—550° C	[81]; метод Джоуля—Томсона
	НД	94,3—200° C	[269]
Сероводород	1—650	4,4—171° C	[374]
Двуокись углерода	2,5—20	От —10 до 125° C	[118]
	5—500	40—125° C	[408]
	3—300	100° C	[252]
	—	От —10 до 200° C	[80]
	—	298,2—510,9° K	Неопубликованные данные Ганна; см. [200]
	НД	25—150° C	[354]
	НД	От —60 до 30° C	[103]
	НД	30—90° C	[108]
	НД	30—90° C	[107]
	3—54	30° C	[357]

Вещество	Давление, *атм*	Температура	Ссылки и замечания
Двуокись углерода	НД—45	0—45° C	[92]; метод Джоуля—Томсона
	1—50	0—600° C	[271]
	НД	22,05° C	[59]
	6,8—680	37,8—337,8° C	[369]
	1—200	От —56 до 300° C	[388]; метод Джоуля—Томсона
	1—200	От —56 до 300° C	[384]; метод Джоуля—Томсона
	36—98	2—30° C	[316]
	НД	От —69,3 до 0° C	[409]
	НД	21° C	[90]
	70—3000	0—150° C	[313]
	16—250	0—150° C	[306]
	1,3—4	0—31° C	[89]
	2,5	27° C	[232]; метод Джоуля—Томсона
	НД	От —34,4 до 25° C	[104]
	20—75	0—120° C	[77]; метод Джоуля—Томсона
Сероуглерод	НД	22—153° C	[56]
	НД	8,8—46,2° C	[475]; калориметрия
	НД	22, 35° C	[51]
	НД	22—55° C	[50]
	НД	22° C	[87]
Закись азота	16—165	0—150° C	[411]
	1—10	От —30 до 150° C	[187]
	6—315	От —30 до 150° C	[110]
	50—70	20—36,4° C	[102]
	НД—45	0—45° C	[92]; метод Джоуля—Томсона
	НД	22,05° C	[59]
	НД	21° C	[90]
	НД	197—298° K	[206]
	1,3—4	0—36,5° C	[89]
Двуокись азота	8—60	80—250° C	[69]
	6,8—680	От —34,4 до 182,2° C	[412]
Двуокись серы	НД	25—95° C	[446]
	1—312	10—250° C	[214]
	НД	21	[90]
	НД	30, 50° C	[89]
	НД	От —7,82 до 70° C	[105]
Цианистый водород	НД	30, 75° C	[109]
	НД	30—110° C	[146]
Трифторид бора	НД	20—70° C	[366]
	НД	30° C	[67]
Дициан	НД	35—150° C	[178]

Вещество	Давление, *атм*	Температура	Ссылки и замечания
Аммиак	НД	0° С	[19]
	НД	30, 75° С	[109]
	НД	20—130° С	[255]
	100—1629	200—300° С	[216]
	1,5—1,9	27° С	[232]; метод Джоуля—Томсона
	100—1100	0—210° С	[229]
	30—130	50—325° С	[24]
	НД—28	От —35 до 300° С	[300]
Фосфин	НД	190—300° К	[266]
	НД	0° С	[383]
Трифторид хлора	НД	25° С	[106]
Тетрафторид кремния	НД	20—80° С	[178]
Гексафторид серы	20—100	34—131° С	[96]
	НД	40—120° С	[179]
	НД	20—80, 50—175° С	[178]
	До 50	0—250° С	[272]
Диборан	НД	2° С	[83]
Тетраметилсилан	НД	50—130° С	[179]
Метан	—	~ 130—270° К	[196]
	16—400	0—350° С	[132]
	—	273,2—510,9° К	Неопубликованные данные Ганна; см. [200]
	НД	110—300° К	[453]; изотопные метаны
	2,7—476	От —132 до 10° С	[334]
	НД	108,45—249,3° К	[451]
	1—200	От —170 до 60° С	[456]
	20—230	0—150° С	[410]
	НД	30—130° С	[179]
	НД	32, 43° С	[433]
	НД	150—450° К	[213]; метод Джоуля—Томсона
	НД—680	37,8—237,8° С	[345]
	30—350	150—300° С	[26, 31]
	1—102	21,1—104,4° С	[72]; метод Джоуля—Томсона
	25—380	0—150° С	[308]
	20—80	0—150° С	[307]
	НД—1000	От —70 до 200° С	[254]
	17—215	0, 20° С	[159]
	32—300	0—200° С	[230]
	36—300	0—200° С	[233]
Этан	—	~ 215—275° К	[196]
	—	273,2—510,9° К	Неопубликованные данные Ганна; см. [200]
	16—200	0—150° С	[325]

Вещество	Давление, *атм*	Температура	Ссылки и замечания
Этан	НД	30—150° С	[176]
	НД	32—93° С	[433]
	НД	40—130° С	[256]
	НД—680	37,8—237,8° С	[370]
	60—350	50—275° С	[30]
	НД—240	21—121° С	[402]; $p—v—T$ и метод Джоуля—Томсона
	11—192	25—250° С	[27]
	НД	191,86—273,20° К	[140]
Пропан	НД	От —29 до 48° С	[215]
	—	310,9—510,9° К	Неопубликованные данные Ганна; см. [200]
	НД	22,2—139,7° С	[286]
	НД	32—93° С	[433]
	НД	30° С	[248]
	НД	27,05° С	[59]
	НД	20,76° С	[85]
	10—50	50—125° С	[94]
	НД—680	38—238° С	[373]
	1—120	30—336° С	[124]
	НД	0, 50° С	[204]
	23—305	96,8—275° С	[28]
	1,7—37,4	21—104° С	[401]; метод Джоуля—Томсона
	1,7—204,1	21—104° С	[399]
н-Бутан	2—10	100—225° С	[210]
	НД	0—150° С	[55]
	НД	От —29 до 48° С	[215]
	НД	0—75° С	[270]
	—	344,3—510,9° К	Неопубликованные данные Ганна; см. [200]
	НД	23,2—140° С	[286]
	НД	10—50° С	[459]
	НД	15,6° С	[294]
	НД	32—93° С	[433]
	НД	30° С	[248]
	НД—300	0—282,2° С	[364]
	НД—680	38—238° С	[346]
	14,7—358,5	150—300° С	[26, 29]
	НД	30° С	[204]
	НД—17	21—121° С	[403]
	НД	30° С	[203]
	1,4—15,3	21—104° С	[227]; метод Джоуля—Томсона
	НД	0° С	[37]
изо-Бутан	НД	0—75° С	[270]
	—	344,3—510,9° К	Неопубликованные данные Ганна; см. [200]
	НД	15,6° С	[294]
	НД	30° С	[248]
	26—304	150—300° С	[32]

Вещество	Давление, *атм*	Температура	Ссылки и замечания
изо-Бутан	27—204	137,8—237,8° C	[333]
	НД	0, 50° C	[204]
	НД—275	88—121° C	[394]
н-Пентан	НД	20, 40° C	[365]
	НД	От —29 до 48° C	[215]
	НД	25—140° C	[286]
	НД	15,6° C	[294]
	НД	35—110° C	[160]
	10,3—218	0—300° C	[262]
	25—350	200—300° C	[36]
	НД—680	38—238° C	[397]
	НД	30° C	[204]
	1,4—6	21—104° C	[227]; метод Джоуля—Томсона
	1—204	21—104° C	[400]
	1—1000	238—416° C	[350]; метод Джоуля—Томсона
изо-Пентан	НД	15,6° C	[294]
	1—65	50—200° C	[435]
	НД	44—214° C	[420]; калориметрия
Неопентан	НД	30—125° C	[355]
	1—70	30—200° C	[183]
	НД	27,2—69,1° C	[8]; показатель преломления
	НД	30—130° C	[179]
	—	50—125° C	Неопубликованные данные Хаманна; см. [175]
	23—300	160,6—275° C	[35]
н-Гексан	НД	50—90° C	[127]
	НД	40,3—140° C	[286]
	25—300	240—300° C	[172]
	НД	22—55° C	[50]
	НД	53,2; 78° C	[153]
	НД	40—130° C	[256]
	НД	33—470° C	[472]; калориметрия
	25—300	250, 275° C	[225]
	НД	25—50° C	[441]
2-Метилпентан	НД	25—60° C	[474]; калориметрия
	25—300	250, 275° C	[225]
3-Метилпентан	41—311	250, 275° C	[123]
	НД	25—63° C	[474]; калориметрия
2,2-Диметилбутан	НД	33—470° C	[472]; калориметрия
	35—300	225—275° C	[147]
2,3-Диметилбутан	НД	23—58° C	[474]; калориметрия
	34—290	250, 275° C	[226]
н-Гептан	НД	76,2—140° C	[286]
	НД	85—350° C	[337]
	До 350	275—350° C	[439]

Вещество	Давление, *атм*	Температура	Ссылки и замечания
н-Октан	НД	100—140° C	[286]
	3—25	200—300° C	[101]
	НД	100° C	[335]
Циклопропан	НД	30—130° C	[122]
	НД	30—90° C	[177]
Циклопентан	НД	25—49,3° C	[285]; калориметрия
Метилциклопентан	НД	31,0—72,8° C	[285]; калориметрия
1-*цис*-3-Диметилциклопентан	НД	49,5—90,8° C	[285]; калориметрия
Циклогексан	НД	35—70° C	[48]
	НД	100° C	[113]
	НД	22, 35° C	[51]
	НД	42—75° C	[476, 477]
	НД	53, 76° C	[257]
	НД	40—130° C	[256]
	НД	25—50° C	[441]
	2—30	140—301° C	[392]
Циклогептан	НД	25° C	[149]; калориметрия
Циклооктан	НД	25° C	[149]; калориметрия
Этилен	5—500	40—125° C	[408]
	3—300	100° C	[252]
	0—40	23° C	[168]; скорость звука
	—	От —10 до 200° C	[80]
	НД	15,6° C	[294]
	НД	26,7—63,8° C	[8]; показатель преломления
	НД	32,2—65,6° C	[358]
	0—45	0—45° C	[92]; метод Джоуля—Томсона
	НД	22,05° C	[59]
	НД	40—130° C	[256]
	70—3000	0—150° C	[302]
	НД	От —74,4 до 70° C	[391]
	НД	21° C	[90]
	20—270	0—150° C	[314]
	НД	0, 21° C	[89]
	НД	От —92 до 0° C	[140]
	21—36	От —1,3 до 20° C	[115]
	5—125	24,95° C	[295]
Пропилен	НД	30—140° C	[287]
	—	377,6—477,6° K	Неопубликованные данные Ганна; см. [200]
	НД	15,6° C	[294]
	НД	32,2—65,6° C	[358]
	6—2800	25—150° C	[321]
	10—215	30—250° C	[291]

Вещество	Давление, *атм*	Температура	Ссылки и замечания
Пропилен	НД—680	4,4—237,8° С	[145]
	НД	От —50 до 70° С	[391]
	2—80	0—300° С	[469]
α-Бутилен	НД	31—147° С	[287]
	НД	32,2—65,6° С	[358]
	25—250	150—250° С	[25]
	НД—680	38—171° С	[347]
	НД	От —78 до —6° С	[9]; калориметрия
	10—45	91—156° С	[240]
	НД	От —30 до 60° С	[391]
2-Метилпропилен	НД	От —30 до 60° С	[391]
цис-β-Бутилен	НД	От —22 до 70° С	[391]
транс-β-Бутилен	НД	От —30 до 60° С	[391]
Пентен-1	НД	34,8—137,2° С	[287]
	1—47	150—230° С	[242]
	НД	10,8—30° С	[417]; калориметрия
2-Метил-α-бутилен	НД	4,8—31,2° С	[417]; калориметрия
2-Метил-β-бутилен	НД	16,7—38,6° С	[417]; калориметрия
Гексен-1	НД	40,6—137,1° С	[287]
2,3-Диметил-β-бутилен	НД	19—73,2° С	[422]; калориметрия
Гептен-1	НД	60,6—138,2° С	[287]
Октен-1	НД	85,6—138,4° С	[287]
Пропадиен	НД	20—80° С	[178]
	НД	От —50,5 до 70° С	[391]
Бутадиен-1,3	НД	0—75° С	[270]
Спиропентан	НД	10—39° С	[418]; калориметрия
Ацетилен	НД	0—40° С	[60]
	До 140	От —8 до 250° С	[241]
	НД	От —73,5 до 0° С	[409]
Пропин	6—315	50—200° С	[471]
Бутин-1	НД	262—298° К	[10]; калориметрия и плотность газа
Бензол	3—5	120—150° С	[236]
	НД	35,2—184,5° С	[57]
	НД	80° С	[91]
	НД	80—110° С	[496]
	3—25	200—300° С	[101]
	НД	100° С	[113]
	НД	135—165° С	[112]
	НД	22, 35° С	[79]

Вещество	Давление, *атм*	Температура	Ссылки и замечания
Бензол	НД	22—70° С	[61]
	НД	67—120° С	[7]
	НД	45—350° С	[337]
	НД	22° С	[490]
	НД	42—75° С	[476, 477]
	НД	43—125° С	[157]
	НД	25—75° С	[4]; калориметрия
	НД	65,1; 100° С	[336]
	НД	22° С	[86]
	НД	30—80° С	[20]
	НД	40—130° С	[256]
	25—66	240—355° С	[169]
	НД	25—198° С	[416]; калориметрия
	19—190	393—674° С	[162]; метод Джоуля—Томсона
	НД	25—50° С	[441]
	1,4—68	198,9—371,1° С	[264]; метод Джоуля—Томсона
	НД	62—102° С	[139]
Циклогептатриен-1,3,5	НД	25° С	[149]; калориметрия
Толуол	НД	68—137° С	[428]; калориметрия
	НД	135—165° С	[112]
	НД	76—120° С	[7]
о-Ксилол, *м*-Ксилол, *п*-Ксилол	НД	135—165° С	[112]
	НД	104—120° С	[7]
Пиридин	НД	135—165° С	[112]
	НД	76—120° С	[7]
	НД	73,5—115,2° С	[281]; калориметрия
2-Метилпиридин	НД	86,2—129,3° С	[430]; калориметрия
	НД	135—165° С	[112]
	НД	90—120° С	[7]
3-Метилпиридин	НД	99,3—144,1° С	[429]; калориметрия
	НД	135—165° С	[112]
	НД	104—120° С	[7]
4-Метилпиридин	НД	135—165° С	[112]
	НД	104—120° С	[7]
2,6-Диметилпиридин	НД	135—165° С	[112]
	НД	104—120° С	[7]
Пиролидин	НД	48,7—86,6° С	[284]; калориметрия
Метиламин	НД	20—132° С	[255]
Диметиламин	НД	39—132° С	[255]
Триметиламин	НД	38—101° С	[255]
Этиламин	НД	20—132° С	[255]

Вещество	Давление, *атм*	Температура	Ссылки и замечания
Диэтиламин	НД	50, 63,5° C	[258]
	НД	76° C	[257]
	НД	40—132° C	[255]
Триэтиламин	НД	50—132° C	[255]
Ацетонитрил	НД	40—100° C	[363]
	НД	53, 76° C	[257]
	НД	51—132° C	[256]
Нитрометан	НД	50, 67° C	[47]
	НД	45,1—101,3° C	[279]; калориметрия
	НД	85—100° C	[139]
Метанол	НД	28—159° C	[58]
	НД	40—120° C	[249]
	НД	75—130° C	[154, 155]
	НД	56—78,5° C	[336]
	НД	72—248° C	[484]; калориметрия
	НД	46—132° C	[256]
	10—95	170—290° C	[259]
	НД	25—50° C	[441]
	НД	80—100° C	[139]
Этанол	НД	40—120° C	[249]
	НД	368—476° K	[12]; калориметрия
	НД	25—50° C	[441]
н-Пропиловый спирт	НД	105—150° C	[111]
	НД	371,2—451,2° K	[296]; калориметрия
	НД	77—125° C	[154, 155]
Изопропиловый спирт	НД—25	100—200° C	[332]
	НД	105—150° C	[111]
	НД	40—120° C	[249]
	НД	77—125° C	[154, 155]
н-Бутиловый спирт	НД	120—166° C	[111]
	НД	98—125° C	[154, 155]
Изобутиловый спирт	НД	120—166° C	[111]
втор-Бутиловый спирт	НД	105—150° C	[111]
трет-Бутиловый спирт	НД	105—150° C	[111]
	НД	25—50° C	[441]
Окись этилена	НД	25—95° C	[445]
	1—41	21,1—154,4° C	[478]
Ацетальдегид	НД	40—100° C	[363]
	НД	40—130° C	[256]
	НД	15—203° C	[3]
Ацетон	НД	31—158° C	[58]
	НД	60—110° C	[496]
	НД	От —29 до 48° C	[215]
	НД	22, 50° C	[53]

Вещество	Давление, *атм*	Температура	Ссылки и замечания
Ацетон	НД	60—90° C	[498]
	НД	50—80° C	[497]
	НД	27,2—130° C	[351]; калориметрия
	НД	53, 76° C	[257]
	НД	22° C	[87]
	НД	18,5—132,4° C	[256]
	НД	25—50° C	[441]
	НД	70—100° C	[139]
Метилэтилкетон	НД	60—120° C	[91]
	НД	41,45—97,41° C	[340]
Диэтилкетон	НД	60—120° C	[91]
Метил-*н*-пропилкетон	НД	61,71—121,41° C	[340]
Диметиловый эфир	НД	10—50° C	[459]
	НД	25° C	[228]
	НД	0—40° C	[89]
Диэтиловый эфир	НД	25—95° C	[445]
	НД	25—95° C	[446]
	НД	20, 40° C	[365]
	НД	40—85° C	[499]
	НД	50—80° C	[497]
	НД	22—55° C	[50]
	НД	22° C	[87]
	НД	53,2—120° C	[153]
	НД	46,8—132° C	[256]
	НД	40° C	[3]
	НД	30—100° C	[139]
	30—75	18—250° C	[415]
	11—200	150—225° C	[23]
Фуран	НД	6—31,4° C	[173]; калориметрия
Уксусная кислота	НД	82—200° C	[205]
Масляная кислота	НД	141—196° C	[267]
Триметилуксусная кислота	НД	115—202° C	[205]
Гептановая кислота	НД	189—227° C	[267]
Метилформиат	НД	46,0—123,5° C	[258]
Этилформиат	НД	49,8—121,6° C	[258]
н-Пропилформиат	НД	55,4—126,9° C	[258]
Метилацетат	НД	50,0—117,8° C	[258]
Этилацетат	НД	57,0—125,5° C	[258]

Вещество	Давление, *атм*	Температура	Ссылки и замечания
Метилпропионат	НД	55,4—125,7° С	[258]
Этантиол	НД	8—35° С	[274]; калориметрия
Пропантиол-1	НД	303,03—340,88° К	[353]; калориметрия
Пропантиол-2	НД	290,41—325,72° К	[278]; калориметрия
Бутантиол-1	НД	330,62—371,62° К	[425]; калориметрия
2-Метилпропантиол-1	НД	321,31—361,65° К	[426]; калориметрия
Бутантиол-2	НД	318,03—358,16° К	[283]; калориметрия
2-Метилпропантиол-2	НД	298,16—337,38° К	[275]; калориметрия
Пентантиол-1	НД	356,08—399,80° К	[150]; калориметрия
2-Тиапропан	НД НД	26, 66° С 275,85—310,50° К	[49] [282]; калориметрия
2-Тиабутан	НД НД	26, 66° С 301,66—339,81° К	[49] [419]; калориметрия
2-Тиапентан	НД	378,12—368,70° К	[425]; калориметрия
3-Метил-2-тиабутан	НД	318,06—357,98° К	[280]; калориметрия
3-Тиапентан	НД НД	46, 66° С 324,20—365,26° К	[49] [421]; калориметрия
2,3-Дитиабутан	НД	340,80—382,90° К	[199]; калориметрия
Тиофенол	НД	375,24—416,90° К	[424]; калориметрия
Тиациклогексан	НД	351,44—414,91° К	[277]; калориметрия
Тиофен	НД	45—198° С	[473]; калориметрия
2-Метилтиофен	НД	343,49—385,72° С	[352]; калориметрия
3-Метилтиофен	НД	328,69—388,60° К	[276]; калориметрия
Метилфторид	20—160 НД 6—150 НД НД	50, 75° С 20—80° С 0—150° С 21° С 0—44,5° С	[121] [177] [320] [90] [88, 89]
Метиленфторид	НД	15—80° С	[152]
Фтороформ	НД НД 3—136 НД	0—60° С 80,49° С 15,3—104,6° С 15—80° С (?)	[135] [71] [198] [152]

Вещество	Давление, *атм*	Температура	Ссылки и замечания
Тетрафторид углерода	3—50 15—394 — До 50 НД	30—500° С 0—350° С 40—100° С 0—400° С 21° С	[211] [131] Неопубликованные данные Мак-Манами; см. [175] [272] [90]
1,1-Дифторэтан	18—44	70—120° С	[298]
1,1,1-Трифторэтан	13—42	45—95° С	[298]
1-Гидроперфторпропан	НД	10—50° С	[459]
Перфтор-*н*-бутан	НД	10—50° С	[459]
Перфтор-*н*-пентан	НД	35—110° С	[160]
Перфтор-*н*-гексан	НД НД	35—110° С 30° С	[160] [134]
1-Гидропентадекафтор-*н*-гептан	НД	50—158° С	[84]
Перфторциклобутан	3—394	30—350° С	[130]
Перфторметилциклогексан	НД	22° С	[87]
Фторбензол	25—370 НД	275—350° С 45,2—109,2° С	[129] [423]; калориметрия
Бензотрифторид	НД	334—500° К	[427]; калориметрия
Метилхлорид	НД 3,4—340 6—310 НД НД —	3—154° С 200—350° С 35—225° С 22° С 20—80° С От —35 до 177° С	[58] [448] [197] [491] [177] См. [186]
Метиленхлорид	НД НД	50—150° С 46—109° С	[354] [152]
Хлороформ	НД НД НД НД НД	60—90° С 65—85° С 42—124° С 53—120° С 46—121° С	[498] [497] [156] [153] [256]

Вещество	Давление, *атм*	Температура	Ссылки и замечания
Тетрахлорид углерода	НД	81—146° C	[355]
	НД	22° C	[51]
	НД	42—70° C	[156]
	НД	45—78° C	[256]
	НД	55—100° C	[139]
Этилхлорид	НД	51—132° C	[256]
1,1,1-Трихлорэтан	НД	81—126° C	[355]
н-Пропилхлорид	НД	50—125° C	[354]
изо-Пропилхлорид	НД	40—125° C	[354]
2,2-Дихлорпропан	НД	80—150° C	[355]
н-Бутилхлорид	НД	85—150° C	[354]
изо-Бутилхлорид	НД	75, 100° C	[354]
2-Хлор-2-метилпропан	НД	50—124° C	[355]
Метилбромид	НД	20—50° C	[365]
	НД	От —29 до 48° C	[215]
	НД	18—110° C	[152]
Этилбромид	НД	20, 40° C	[365]
Метилиодид	НД	40—85° C	[499]
	НД	49—110° C	[152]
Дифторхлорметан	3,5—21	24—138° C	[43, 44]
Трифторхлорметан	6—400	0—150° C	[331]
	2,8—139	От —56 до 100° C	[2]
Фтордихлорметан	—	35—177° C	См. [186]
	3,5—21	23—173° C	[43, 44]
Дифтордихлорметан	6—400	0—150° C	[331]
	1—3,4	37—149° C	[413]; метод Джоуля—Томсона
	—	От —35 до 38° C	См. [186]
	5,4—19	30—126° C	[76]
Фтортрихлорметан	—	От —35 до 177° C	См. [186]
	3,5—21	30—203° C	[43, 44]
1,1-Дифтор-1-хлорэтан	13—41	80—150° C	[298]
Пентафторхлорэтан	12—69	40—180° C	[299]

Вещество	Давление, *атм*	Температура	Ссылки и замечания
1,2-Дихлортетрафторэтан	1—100	25—210° C	[293]
1,1-Дихлортетрафторэтан	11—39	90—170° C	[298]
1,1,2-Трифтортрихлорэтан	—	10—177° C	См. [186]
	3,5—21	25—214° C	[43, 44]
1,1,1-Трифторхлорбромэтан	НД	25, 50° C	[52]
Винилфторид	НД	20—100° C	[151]
Винилиденфторид	НД	20—100° C	[151]
	27—62	30—80° C	[298]
Тетрафторэтилен	НД	20—100° C	[151]
Винилхлорид	НД	20—100° C	[151]
	НД	От —30 до 10° C	[119]; калориметрия
Дихлорэтилен (*цис* и *транс*)	НД	20—100° C	[151]
	НД	34,7° C	[63]; скорость звука
Трихлорэтилен	НД	20—100° C	[151]
Винилбромид	НД	20—100° C	[151]
Винилиодид	НД	20—100° C	[151]
1,1-Дифтор-2-хлорэтилен	7—37	70—150° C	[298]
Трифторуксусная кислота	НД	80—130° C	[268]

Бинарные смеси

Смесь	Максимальное давление, *атм*	Температура	Ссылки и замечания
He + Ne	150	55—90° K	[163]; метод Джоуля—Томсона
	НД	90° K	[245]; Δp_{mix}
	100	0—400° C	[191]
He + Ar	80	30—500° C	[211]
	НД	90° K	[245]; Δp_{mix}
	НД	25° C	[301]; ΔV_{mix}
	125	25—175° C	[450]

Смесь	Максимальное давление, *атм*	Температура	Ссылки и замечания
He + Xe	15	190° K	[144]; растворимость
$He + H_2$	НД	20,4° K	[243]; Δp_{mix}
	НД	90° K	[245]; Δp_{mix}
	НД	15—20° K	[467]
	НД	20,4° K	[38]
	125	25—175° C	[161, 450]
He + HD	НД	20,4° K	[243]; Δp_{mix}
	НД	15—20° K	[467]
	НД	20,4° K	[38]
$He + D_2$	НД	20,4° K	[243]; Δp_{mix}
	НД	15—20° K	[467]
	НД	20,4° K	[38]
$He + N_2$	3—300	38,5; 100° C	[252]
	500	От —140 до 0° C	[82]
	100	175—475° C	[494]
	НД	90° K	[245]; Δp_{mix}
	130	30° C	[247]
	68	30° C	[357]
	НД	65—90° K	[463]; скорость звука
	НД	25° C	[136]; ΔV_{mix}
$He + O_2$	НД	90° K	[245]; Δp_{mix}
	НД	65—90° K	[463]; скорость звука
$He + CO_2$	120	30° C	[181]
	НД	30—90° C	[107]
	15	190° K	[144]; растворимость
	68	30° C	[357]
	НД	25° C	[136]; ΔV_{mix}
He + *н*-C_4H_{10}	2—10	100—225° C	[210]
He + Нафталин	1100	32, 74° C	[237]; растворимость
$He + CF_4$	50	30—500° C	[211]
Ne + Ar	НД	90° K	[245]; Δp_{mix}
Ne + Kr	НД	120—294° K	[454]
$Ne + H_2$	НД	90° K	[245]; Δp_{mix}
$Ne + N_2$	НД	90° K	[245]; Δp_{mix}
$Ne + O_2$	НД	90° K	[245]; Δp_{mix}
Ar + Kr	НД	105—125° K	[148]
Ar + Hg	400	184—305° C	[447]; растворимость
$Ar + H_2$	100	170—292° K	[500]; ΔV_{mix}
	НД	90° K	[245]; Δp_{mix}
	125	25—175° C	[450]

Смесь	Максимальное давление, *атм*	Температура	Ссылки и замечания
$Ar + N_2$	100	170—292° K	[500]; ΔV_{mix}
	500	От —130 до 0° C	[114]
	НД	90° K	[245]; Δp_{mix}
$Ar + O_2$	НД	90° K	[245]; Δp_{mix}
	125	25° C	[295]
$Ar + CO_2$	1000	50° C	[1]
	НД	30—90° C	[108]
$Ar + CH_4$	НД	108—295° K	[454]
Ar + *н*-C_5H_{12}	25	25° C	[117]; хроматография
Ar + *изо*-C_5H_{12}	25	25° C	[117]; хроматография
Ar + *н*-C_6H_{14}	25	20—65° C	[117]; хроматография
$Ar + (CH_3)_3C(C_2H_5)$	25	25° C	[117]; хроматография
$Ar + (CH_3)_2C(C_3H_7)$	25	25° C	[117]; хроматография
$Ar + C_2H_4$	125	25° C	[295]
$Ar + C_6H_6$	25	50° C	[117]; хроматография
$Ar + CH_3NO_2$	НД	50° C	[54]
$Ar + CH_3Cl$	НД	20—157° C	[58]
$Xe + H_2$	15	155° K	[144]; растворимость
$Xe + N_2$	15	155° K	[144]; растворимость
$Hg + C_3H_8$	30	184—256° C	[202]; растворимость
Hg + *н*-C_4H_{10}	400	215—300° C	[382]; растворимость
	30	184—256° C	[202]; растворимость
$H_2 + N_2$	50	От —75 до 0° C	[348]
	100	17—292° K	[500]; ΔV_{mix}
	50	36—60° K	[128, 381]; растворимость
	НД	25° C	[301]; ΔV_{mix}
	3000	25—125° C	[42]
	НД	65—90° K	[463]; скорость звука
	1000	4,4—238° C	[407]
	340	0—150° C	[310]
	1800	0° C	[217]
	НД	25° C	[136]; ΔV_{mix}
	500	0—200° C	[251]
	1000	0—300° C	[492]
	1000	От —70 до 20° C	[17]
	1000	0—400° C	[16]
	1000	0° C	[15]
	200	0, 20° C	[470]
$H_2 + O_2$	НД	65—90° K	[463]; скорость звука

Смесь	Максимальное давление, *атм*	Температура	Ссылки и замечания
$H_2 + CO$	50	36—60° K	[128, 381]; растворимость
	НД	25° C	[301]; ΔV_{mix}
	НД	65—90° K	[463]; скорость звука
	600	0, 25° C	[457]
	170	25° C	[431]
$H_2 + H_2O$	1000	25—50° C	[14]; растворимость
	200	50, 70° C	[360]; растворимость
$H_2 + CO_2$	НД	30—90° C	[108]
	15	190° K	[144]; растворимость
	НД	25° C	[301]; ΔV_{mix}
	НД	25° C	[136]; ΔV_{mix}
	500	0—200° C	[251]
	200	От —52 до 0° C	[360]; растворимость
$H_2 + CS_2$	НД	0° C	[137]; растворимость
$H_2 + NH_3$	1640	150—300° C	[218]
$H_2 + CH_4$	200	От —134 до 149° C	[440]
	НД	15,6° C	[294]
	476	10—129° C	[334]
	700	0—200° C	[250]
	205	—182,5° C	[159]
$H_2 + C_2H_6$	200	21—149° C	[440]
	НД	15,6° C	[294]

Данные для смесей H_2 с различными предельными углеводородами при 25° C приводятся в работах [117, 125]

$H + C_3H_8$	НД	15,6° C	[294]
$H_2 + н\text{-}C_4H_{10}$	НД	15,6° C	[294]
$H_2 + н\text{-}C_5H_{12}$	НД	15,6° C	[294]
$H_2 + н\text{-}C_8H_{18}$	50	100—300° C	[98]
$H_2 + изо\text{-}C_8H_{18}$	50	75° C	[98]; растворимость
	90	50, 75° C	[362]; растворимость
$H_2 + н\text{-}C_{10}H_{22}$	90	50, 75° C	[362]; растворимость
$H_2 + C_2H_4$	НД	15,6° C	[294]
	НД	25° C	[301]; ΔV_{mix}
	НД	25° C	[136]; ΔV_{mix}
$H_2 + C_3H_6$	НД	15,6° C	[294]
	НД	25° C	[301]; ΔV_{mix}
$H_2 + C_6H_6$	5	25° C	[125]; хроматография
	50	50—300° C	[98]
$H_2 + C_6H_5CH_3$	90	50, 75° C	[362]; растворимость

Смесь	Максимальное давление, *атм*	Температура	Ссылки и замечания
H_2 + Нафталин	1100	22, 70° C	[237]; растворимость
$H_2 + CCl_4$	90	75° C	[362]; растворимость
$N_2 + O_2$	НД	90° K	[245]; Δp_{mix}
	НД	30° C	[170]; ΔV_{mix}
	НД	25° C	[292]; ΔV_{mix}
$N_2 + CO$	НД	25° C	[301]; ΔV_{mix}
$N_2 + H_2O$	300	50—240° C	[393]
	1000	25—50° C	[14]; растворимость
$N_2 + CO_2$	НД	15,6° C	[294]
	НД	30—90° C	[108]
	68	30° C	[357]
	НД	30° C	[170]; ΔV_{mix}
	НД	25° C	[301]; ΔV_{mix}
	500	25—125° C	[180]
	НД	25° C	[136]; ΔV_{mix}
	НД	25° C	[292]; ΔV_{mix}
	500	0—200° C	[251]
	200	—52,0° C	[360]; растворимость
$N_2 + CS_2$	НД	0° C	[137]; растворимость
$N_2 + N_2O$	10	0—45° C	[93]; метод Джоуля—Томсона
	НД	25° C	[292]; ΔV_{mix}
$N_2 + BF_3$	НД	30° C	[67]
$N_2 + NH_3$	1640	150—300° C	[218]
$N_2 + CH_4$	50	От —100 до 0° C	[46]
	НД	15,6° C	[294]
	700	0—200° C	[250]
	300	0—200° C	[231]
$N_2 + C_2H_6$	170	От —100 до 25° C	[442]; метод Джоуля—Томсона
	—	277,6—510,9° K	Неопубликованные данные Ганна; см. [200]
	НД	15,6° C	[294]
	680	4,4—238° C	[378]
$N_2 + C_3H_8$	НД	15,6° C	[294]
	408	126—148° C	[479]
$N_2 + н\text{-}C_4H_{10}$	—	427,6—477,6° K	Неопубликованные данные Ганна; см. [200]
	НД	15,6° C	[294]
	680	154—204° C	[142]

Данные для смесей N_2 с различными предельными углеводородами при 25° C приводятся в работах [117, 125]

Смесь	Максимальное давление, *атм*	Температура	Ссылки и замечания
N_2 + *изо*-C_8H_{18}	90	50, 75° C	[362]; растворимость
N_2 + *н*-$C_{10}H_{22}$	90	50, 75° C	[362]; растворимость
$N_2 + C_2H_4$	660 НД	50° C 25° C	[174] [136]; ΔV_{mix}
$N_2 + C_6H_6$	25 5	25° C 25° C	[117]; хроматография [125]; хроматография
$N_2 + C_6H_5CH_3$	90	50, 75° C	[362]; растворимость
N_2 + Нафталин	1100	22, 72° C	[237]; растворимость
$N_2 + CH_3F$	НД	25° C	[301]; ΔV_{mix}
$N_2 + CCl_4$	90	50, 75° C	[362]; растворимость
$O_2 + CO_2$	100 НД НД НД НД	25° C 30—90° C 30° C 25° C 25° C	[126]; Δp_{mix} [108] [170]; ΔV_{mix} [136]; ΔV_{mix} [292]; ΔV_{mix}
$O_2 + N_2O$	25 НД	25° C 25° C	[126]; Δp_{mix} [292]; ΔV_{mix}

Данные для смесей O_2 с различными предельными углеводородами при 25° C, полученные с помощью метода газовой хроматографии, приводятся в работе [125]

$O_2 + C_2H_4$	125	25° C	[295]
$O_2 + C_6H_6$	5	25° C	[125]; хроматография
$CO + CO_2$	НД НД	30—90° C 25° C	[108] [301]; ΔV_{mix}
$CO + CH_4$	НД	15,6° C	[294]
CO + *н*-C_8H_{18}	50	100—300° C	[100]
$CO + C_2H_4$	НД	15,6° C	[294]
$CO + C_3H_6$	НД	15,6° C	[294]
$CO + C_6H_6$	50	50—300° C	[100]
$CO + CH_3F$	НД	25° C	[301]; ΔV_{mix}
$NO + NO_2$	170	38—177° C	[432]
$H_2O + CO_2$	110 200	0—325° C 50, 70° C	[263] [360]; растворимость
$H_2S + CH_4$	680	4,4—171° C	[376]
H_2S + *н*-C_5H_{12}	680	4,4—171° C	[379]
$CO_2 + CS_2$	НД	0° C	[137]; растворимость

Смесь	Максимальное давление, *атм*	Температура	Ссылки и замечания
$CO_2 + N_2O$	10	0—45° C	[93]; метод Джоуля—Томсона
$CO_2 + NO_2$	—	25—150° C	Неопубликованные данные Ганна; см. [200]
$CO_2 + CH_4$	НД 680	15,6° C 38—238° C	[294] [369]
$CO_2 + C_2H_6$	НД 680	15,6° C 38—238° C	[294] [371]
$CO_2 + C_3H_8$	— НД 680	310,9—510,9° K 15,6° C 4,4—238° C	Неопубликованные данные Ганна; см. [200] [294] [377]
CO_2 + *н*-C_4H_{10}	— НД	377,6—477,6° K 15,6° C	Неопубликованные данные Ганна; см. [200] [294]

Данные для смесей CO_2 с различными предельными углеводородами при 25° C, полученные с помощью метода газовой хроматографии, приводятся в работе [125]

CO_2 + *изо*-C_8H_{18}	90	50, 75° C	[362]; растворимость
CO_2 + *н*-$C_{10}H_{22}$	90	50, 75° C	[362]; растворимость
$CO_2 + C_2H_4$	5—500 3—300 10	40—125° C 100° C 0—45° C	[408] [252] [93]; метод Джоуля—Томсона
$CO_2 + C_6H_6$	5	25° C	[125]; хроматография
$CO_2 + C_6H_5CH_3$	90	50, 75° C	[362]; растворимость
O_2 + Нафталин	130	24—73° C	[338]; растворимость
$CO_2 + CCl_4$	90	50, 75° C	[362]; растворимость
$CS_2 + (CH_3)_2CO$	НД	50—159° C	[58]
$CS_2 + CH_3Cl$	НД	50—157° C	[58]
$N_2O + C_2H_4$	10	0—45° C	[93]; метод Джоуля—Томсона
$SO_2 + (C_2H_5)_2O$	НД	25—95° C	[446]
$NH_3 + C_2H_2$	10—90	25—150° C	[235]
$SF_6 + CH_4$	НД	40—120° C	[179]
$SF_6 + C_3H_8$	42	21—81° C	[95]
$Si(CH_3)_4 + CH_4$	НД	50—130° C	[179]

Смесь	Максимальное давление, *атм*	Температура	Ссылки и замечания
$CH_4 + C_2H_6$	—	0—50° C	Неопубликованные данные Ганна; см. [200]
	НД	15,6° C	[294]
	323	21—121° C	[395]
	102	21—105° C	[73]; метод Джоуля—Томсона
	60	0—50° C	[309]
$CH_4 + C_3H_8$	—	310,9—510,9° K	Неопубликованные данные Ганна; см. [200]
	НД	15,6° C	[294]
	680	4,4—238° C	[375]
	102	21—155° C	[75]; метод Джоуля—Томсона
	200	20—90° C	[398]
CH_4 + *н*-C_4H_{10}	—	344,3—510,9° K	Неопубликованные данные Ганна; см. [200]
	НД	15,6° C	[294]
	680	21—238° C	[372]
	350	100—300° C	[26, 31]
	102	21—154° C	[74]; метод Джоуля—Томсона
	240	70—250° C	[404]
CH_4 + *изо*-C_4H_{10}	—	344,3—510,9° K	Неопубликованные данные Ганна; см. [200]
	НД	15,6° C	[294]
	340	38—238° C	[344]
CH_4 + *н*-C_5H_{12}	НД	15,6° C	[294]
	340	38—238° C	[406]
CH_4 + *изо*-C_5H_{12}	НД	15,6° C	[294]
	100	30—200° C	[5]
CH_4 + *нео*-C_5H_{12}	НД	30—130° C	[179]
$CH_4 + C_{10}H_{22}$	680	38—238° C	[368]
	306	21—121° C	[405]
CH_4 + Нафталин	130	21—68° C	[338]; растворимость
	1100	23—75° C	[237]; растворимость
$CH_4 + CF_4$	400	0—350° C	[133]
$C_2H_6 + C_3H_8$	НД	15,6° C	[294]
C_2H_6 + *н*-C_4H_{10}	НД	15,6° C	[294]
$C_2H_6 + C_3H_6$	—	377,6—477,6° C	Неопубликованные данные Ганна; см. [200]
	680	От —12 до 204° C	[288]
	220	100—250° C	[290]
C_3H_8 + *н*-C_4H_{10}	НД	15,6° C	[294]

Смесь	Максимальное давление, *атм*	Температура	Ссылки и замечания
C_3H_8 + *н*-C_5H_{12}	34	54—121° C	[396]
C_3H_8 + *изо*-C_5H_{12}	80	0—300° C	[468]
C_3H_8 + *н*-C_7H_{16}	НД	65—141° C	[286]
C_3H_8 + *н*-C_8H_{18}	НД	80—141° C	[286]
$C_3H_8 + C_3H_6$	НД	15,6° C	[294]
	680	От —12 до 204° C	[367]
$C_3H_8 + CH_3Br$	НД	От —29 до 48° C	[215]
н-C_4H_{10} + *изо*-C_4H_{10}	37	70—170° C	[99]
н-C_4H_{10} + *н*-C_5H_{12}	НД	30° C	[204]
н-$C_4H_{10} + C_3H_6$	НД	15,6° C	[294]
н-$C_4H_{10} + CH_3OH$	34	49—138° C	[356]
н-$C_4H_{10} + (CH_3)_2CO$	НД	От —29 до 48° C	[215]
н-$C_4H_{10} + CH_3Br$	НД	От —29 до 48° C	[215]
н-C_4H_{10} + *н*-C_4F_{10}	НД	10—50° C	[459]
изо-$C_4H_{10} + C_3H_6$	НД	15,6° C	[294]
н-C_5H_{12} + *н*-C_5F_{12}	НД	35—110° C	[160]
н-C_5H_{12} + *н*-C_6F_{14}	НД	35—110° C	[160]
н-$C_5H_{12} + CH_3Br$	НД	40° C	[365]
н-$C_5H_{12} + C_2H_5Br$	НД	40° C	[365]
$C_6H_{14} + C_6H_5CH_3$	95	225—300° C	[480]
н-$C_6H_{14} + CH_3OH$	НД	25—50° C	[441]
н-$C_6H_{14} + (C_2H_5)_2O$	НД	50—120° C	[153]
н-$C_6H_{14} + CHCl_3$	НД	50—120° C	[153]
н-$C_7H_{16} + C_6H_6$	НД	190—230° C	[39]
цикло-$C_6H_{12} + C_6H_6$	НД	35—70° C	[48]
	НД	100° C	[113]
	НД	42—75° C	[476, 477]
цикло-$C_6H_{12} + (C_2H_5)_2NH$	НД	53, 76° C	[257]
цикло-$C_6H_{12} + CH_3CN$	НД	53, 76° C	[257]
цикло-$C_6H_{12} + (CH_3)_2CO$	НД	53, 76° C	[257]
C_2H_4 + Нафталин	130	23—35° C	[338]; растворимость
	1100	23, 64° C	[237]; растворимость
C_2H_4 + *n*-C_6H_4ClI	100	13, 31,5° C	[143]; растворимость
C_3H_6 + *α*-C_4H_8	680	4,4—138° C	[165]
C_3H_6 + *α*-C_7H_{14}	НД	51—82° C	[287]

Смесь	Максимальное давление, *атм*	Температура	Ссылки и замечания
$C_6H_6 + CH_3NO_2$	НД	50° C	[54]
$C_6H_6 + CH_3OH$	НД	25—50° C	[441]
$C_6H_6 + (CH_3)_2CO$	НД НД	80° C 80—110° C	[91] [496]
$C_6H_6 + CH_3COC_2H_5$	НД	80° C	[91]
$C_6H_6 + (C_2H_5)_2CO$	НД	80° C	[91]
$C_6H_6 + CHCl_3$	НД	42—124° C	[156]
$CH_3CN + CH_3CHO$	НД	40—100° C	[363]
$CH_3NO_2 + (CH_3)_2CO$	НД НД	50° C 45° C	[54] [68]; калориметрия
$(CH_3)_2CO + (C_2H_5)_2O$	НД	50—80° C	[497]
$(CH_3)_2CO + CH_3Cl$	НД	50—155° C	[58]
$(CH_3)_2CO + CHCl_3$	НД	60—90° C	[498]
$(CH_3)_2O + CHF_2CF_2CF_3$	НД	10—50° C	[459]
$(C_2H_5)_2O + CHCl_3$	НД НД	65° C 50—120° C	[497] [153]
$(C_2H_5)_2O + C_2H_5Br$	НД	20, 40° C	[365]
$(C_2H_5)_2O + CH_3I$	НД	40—85° C	[499]
$(C_2H_5)_2O + (CH_2)_2O$	НД	25—95° C	[445]
$CH_3CHF_2 + CF_2Cl_2$	6	322—478° K	[436]
$CHCl_3 + (C_2H_5)_2NH$	НД	50—95° C	[258]
$CHCl_3 + HCOOCH_3$	НД	50—95° C	[258]
$CHCl_3 + HCOOC_3H_7$	НД	50—95° C	[258]
$CHCl_3 + CH_3COOCH_3$	НД	50—95° C	[258]
$CHCl_3 + CH_3COOC_2H_5$	НД	50—95° C	[258]
$CHCl_3 + CCl_4$	НД	42—124° C	[156]
$CH_3Br + C_2H_5Br$	НД	20, 40° C	[365]
Многокомпонентные смеси			
Воздух (сухой)	110 50 1000 2200	От —100 до 0° C От —183 до 30° C От —155 до —25° C 0—75° C	[389] [201]; метод Джоуля—Томсона [326] [322]

Смесь	Максимальное давление, *атм*	Температура	Ссылки и замечания
Воздух (сухой)	4	0—30° C	[6]; метод Джоуля—Томсона
	НД	94—150° K	[64]; метод Джоуля—Томсона
	55	0° C	[11]; метод Джоуля—Томсона
	10	20, 100° C	[141]; метод Джоуля—Томсона
	100	От —183 до 400° C	[193]
Воздух + H_2O	200 НД 200	От —35 до 15° C 5—25° C 20, 40° C	[481]; растворимость [164]; растворимость [360]; растворимость
Воздух + CO_2	200	От —196 до —110° C	[482]; растворимость
Воздух + C_3H_8	НД	15,6° C	[294]
Воздух + *н*-C_4H_{10}	НД НД	25° C 30° C	[294] [203]
Воздух + *изо*-C_4H_{10}	НД	15,6° C	[294]
Воздух + *н*-C_5H_{12}	НД	15,6° C	[294]
Воздух + C_3H_6	НД	15,6° C	[294]
$H_2 + N_2 + CO$	50	25—70° K	[128]; растворимость
$H_2 + N_2 + H_2O$	1000	25—50° C	[14]; растворимость
$H_2 + N_2 + CO_2$	500	0—200° C	[251]
$H_2 + N_2 + NH_3$	300 300 1640	0—150° C 0—150° C 150—300° C	[323] [318] [218]
$H_2 + N_2 + CH_4$	800 700	От —30 до 250° C 0—200° C	[45] [250]
$H_2 + N_2 + CO + CO_2 + CH_4$	680	4,4—238° C	[407]
$H_2 + N_2 + Ar + NH_3 + CH_4$	600 300	75—250° C 0—150° C	[461] [323]

ЛИТЕРАТУРА К ТАБЛИЦЕ

1. Abraham W. H., Bennett C. O., *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **6**, 257 (1960).
2. Albright L. F., Martin J. J., *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 188 (1952).
3. Alexander E. A., Lambert J. D., *Trans. Faraday Soc.*, **37**, 421 (1941).
4. Allen P. W., Everett D. H., Penney M. F., *Proc. Roy. Soc.*, **A212**, 149 (1952).
5. Amick E. H., Johnson W. B., Dodge B. F., *Chem. Eng. Progr., Symp. Ser.*, **48**, 65 (1952).

6. Andersen J. R., *Trans. ASME*, **72**, 759 (1950).
7. Andon R. J. L., Cox J. D., Herington E. F. G., Martin J. F., *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 1074 (1957).
8. Ashton H. M., Halberstadt E. S., *Proc. Roy. Soc.*, **A245**, 373 (1958).
9. Aston J. G., Fink H. L., Bestul A. B., Pace E. L., Szasz G. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 52 (1946).
10. Aston J. G., Mastrangelo S. V. R., Moessen G. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5287 (1950).
11. Baker H. D., *Phys. Rev.*, **64**, 302 (1943).
12. Barrow G. M., *J. Chem. Phys.*, **20**, 1739 (1952).
13. Bartels R., Eucken A., *Z. phys. Chem.*, **98**, 70 (1921).
14. Bartlett E. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 65 (1927).
15. Bartlett E. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 687, 1955 (1927).
16. Bartlett E. P., Cupples H. L., Tremearne T. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 1275 (1928).
17. Bartlett E. P., Hetherington H. C., Kvalnes H. M., Tremearne T. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 1363 (1930).
18. Bartlett E. P., Hetherington H. C., Kvalnes H. M., Tremearne T. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 1374 (1930).
19. Batuecas T., Garcia-Rodeja E., *Rev. Real Acad. Cienc. Exactas, Madrid*, **60**, 247 (1966).
20. Baxendale J. H., Enüstün B. V., *Phil. Trans.*, **A243**, 176 (1951).
21. Baxter G. P., Starkweather H. W., *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.*, **12**, 699 (1926).
22. Baxter G P., Starkweather H. W., *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.*, **15**, 441 (1929).
23. Beattie J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **46**, 342 (1924).
24. Beattie J. A., Lawrence C. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 6 (1930).
25. Beattie J. A., Marple S., Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4143 (1950).
26. Beattie J. A., Stockmayer W. H., *J. Chem. Phys.*, **10**, 473 (1942).
27. Beattie J. A., Hadlock C., Poffenberger N., *J. Chem. Phys.*, **3**, 93 (1935).
28. Beattie J. A., Kay W. C., Kaminsky J., *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1589 (1937).
29. Beattie J. A., Simard G. L., Su G.-J., *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 26 (1939).
30. Beattie J. A., Su G-J., Simard G. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 926 (1939).
31. Beattie J. A., Stockmayer W. H., Ingersoll H. G., *J. Chem. Phys.*, **9**, 871 (1941).
32. Beattie J. A., Marple S., Edwards D. G., *J. Chem. Phys.*, **18**, 127 (1950).
33. Beattie J. A., Barriault R. J., Brierley J. S., *J. Chem. Phys.*, **19**, 1219 (1951).
34. Beattie J. A., Brierley J. S., Barriault R. J., *J. Chem. Phys.*, **20**, 1613 (1952).
35. Beattie J. A., Douslin D. R., Levine S. W., *J. Chem. Phys.*, **20**, 1619 (1952).
36. Beattie J. A., Levine S. W., Douslin D. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4778 (1952).
37. Beckers M., *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **39**, 470 (1930).
38. Beenakker J. J. M., Varekamp F. H., van Itterbeek A., *Physica*, **25**, 9 (1959).
39. Белоусова З. С., Заалишвили Ш. Д., *ЖФХ*, **41**, 2388 (1967).
40. Benedict M., *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 2224 (1937).
41. Benedict M., *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 2233 (1937).
42. Bennett C. O., Dodge B. F., *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 180 (1952).

43. Benning A. F., McHarness R. C., *Ind. Eng. Chem.*, **31**, 912 (1939).
44. Benning A. F., McHarness R. C., *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 698 (1940).
45. Большаков П., Эзерман А., *Acta phys.-chim. URSS*, **14**, 365 (1941).
46. Большаков П. Е., Гельперин И. И., Остронов М. Г., Орлова А. А., *ЖФХ*, **41**, 689 (1967).
47. Bottomley G. A., Coopes I. H., *J. Chem. Soc.*, **1961**, 2247.
48. Bottomley G. A., Coopes I. H., *Nature*, **193**, 268 (1962).
49. Bottomley G. A., Coopes I. H., *Austral. J. Chem.* **15**, 190 (1962).
50. Bottomley G. A., Reeves C. G., *J. Chem. Soc.*, **1958**, 3794.
51. Bottomley G. A., Remmington T. A., *J. Chem. Soc.*, **1958**, 3800.
52. Bottomley G. A., Seiflow G. H. F., *J. Appl. Chem.*, **13**, 399 (1963).
53. Bottomley G. A., Spurling T. H., *Nature*, **195**, 900 (1962).
54. Bottomley G. A., Spurling T. H., *Austral. J. Chem.*, **16**, 1 (1963).
55. Bottomley G. A., Spurling T. H., *Austral. J. Chem.*, **17**, 501 (1964).
56. Bottomley G. A., Spurling T. H., *J. Phys. Chem.*, **68**, 2029 (1964).
57. Bottomley G. A., Spurling T. H., *Austral. J. Chem.*, **19**, 1331 (1966).
58. Bottomley G. A., Spurling T. H., *Austral. J. Chem.*, **20**, 1789 (1967).
59. Bottomley G. A., Massie D. S., Whytlaw-Gray R., *Proc. Roy. Soc.*, **A200**, 201 (1950).
60. Bottomley G. A., Reeves C. G., Seiflow G. H. F., *Nature*, **182**, 596 (1958).
61. Bottomley G. A., Reeves C. G., Whytlaw-Gray R., *Proc. Roy. Soc.*, **A246**, 504 (1958).
62. Bottomley G. A., Remmington T. A., Whytlaw-Gray R., *Proc. Roy. Soc.*, **A246**, 514 (1958).
63. Boudart M., *J. Chem. Phys.*, **21**, 955 (1953).
64. Бриллиантов Н. А., *ЖТФ*, **18**, 1113 (1948).
65. Briner E., Biedermann H., Rothen A., *Helv. Chim. Acta*, **8**, 923 (1925).
66. Briner E., Biedermann H., Rothen A., *J. Chim. Phys.*, **23**, 157 (1926).
67. Brooks G. L., Raw C. J. G., *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 972 (1958).
68. Brown I., Smith F., *Austral. J. Chem.*, **13**, 30 (1960).
69. Бубнов В. П., Гусаров В. Н., Кулешов Г. Г., Нестеренко В. Б., Тимофеев Б. Д., *Изв. АН БССР*, 129 (1966).
70. Buchmann E., *Z. phys. Chem.*, **A163**, 461 (1933).
71. Buckingham A. D., Raab R. E., *J. Chem. Soc.*, **1961**, 5511.
72. Budenholzer R. A., Sage B. H., Lacey W. N., *Ind. Eng. Chem.*, **31**, 369 (1939).
73. Budenholzer R. A., Sage B. H., Lacey W. N., *Ind. Eng. Chem.*, **31**, 1288 (1939).
74. Budenholzer R. A., Sage B. H., Lacey W. N., *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 384 (1940).
75. Budenholzer R. A., Botkin D. F., Sage B. H., Lacey W. N., *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 878 (1942).
76. Buffington R. M., Gilkey W. K., *Ind. Eng. Chem.*, **23**, 254 (1931).
77. Burnett E. S., *Phys. Rev.*, **22**, 590 (1923).
78. Burnett E. S., *J. Appl. Mech.*, **A3**, 137 (1936).
79. Busey R. H., Giauque W. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 806 (1953).
80. Butcher E. G., Dadson R. S., *Proc. Roy. Soc.*, **A277**, 448 (1964).
81. Callendar H. L., *Proc. Inst. Mech. Eng.*, **116**, 507 (1929).
82. Canfield F. B., Leland T. W., Jr., Kobayashi R., *Adv. Cryogenic Eng.*, **8**, 146 (1963).
83. Carr E. M., Clarke J. T., Johnston H. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 740 (1949).
84. Carson J. L., Stewart R. C., Williamson A. G., *J. Chem. Eng. Data*, **11**, 231 (1966).

85. Casado F. L., Massie D. S., Whytlaw-Gray R., *J. Chem. Soc.*, **1949**, 1746.
86. Casado F. L., Massie D. S., Whytlaw-Gray R., *Proc. Roy. Soc.*, **A207**, 483 (1951).
87. Casado F. L., Massie D. S., Whytlaw-Gray R., *Proc. Roy. Soc.*, **A214**, 466 (1952).
88. Cawood W., Patterson H. S., *J. Chem. Soc.*, **1932**, 2180.
89. Cawood W., Patterson H. S., *J. Chem. Soc.*, **1933**, 619.
90. Cawood W., Patterson H. S., *Phil. Trans.*, **A236**, 77 (1937).
91. Chang Y. C., Wang H. T., Huang T., *Ko-hsueh T'ung-pao*, 5, 437 (1965).
92. Charnley A., Isles G. L., Townley J. R., *Proc. Roy. Soc.*, **A218**, 133 (1953).
93. Charnley A., Rowlinson J. S., Sutton J. R., Townley J. R., *Proc. Roy. Soc.*, **A230**, 354 (1955).
94. Cherney B. J., Marchman H., York R., Jr., *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2653 (1949).
95. Clegg H. P., Rowlinson J. S., *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1333 (1955).
96. Clegg H. P., Rowlinson J. S., Sutton J. R., *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1327 (1955).
97. Collins S. C., Keyes F. G., *Proc. Am. Acad. Arts Sci.*, **72**, 283 (1938).
98. Connolly J. F., *Phys. Fluids*, **4**, 1494 (1961).
99. Connolly J. F., *J. Phys. Chem.*, **66**, 1082 (1962).
100. Connolly J. F., *Phys. Fluids*, **7**, 1023 (1964).
101. Connolly J. F., Kandalic G. A., *Phys. Fluids*, **3**, 463 (1960).
102. Cook D., *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 716 (1953).
103. Cook D., *Canad. J. Chem.*, **35**, 268 (1957).
104. Cooper D. LeB., Maass O., *Canad. J. Res.*, **4**, 283 (1931).
105. Cooper D. LeB., Maass O., *Canad. J. Res.*, **4**, 495 (1931).
106. Cornils B., Striefler B., Schiemann G., *Z. anorg. allgem. Chem.*, **355**, 152 (1967).
107. Cottrell T. L., Hamilton R. A., *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 156 (1956).
108. Cottrell T. L., Hamilton R. A., Taubinger R. P., *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 1310 (1956).
109. Cottrell T. L., MacFarlane I. M., Read A. W., *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 1632 (1965).
110. Couch E. J., Kobe K. A., *J. Chem. Eng. Data*, **6**, 229 (1961).
111. Cox J. D., *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 1674 (1961).
112. Cox J. D., Andon R. J. L., *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 1622 (1958).
113. Cox J. D., Stubley D., *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 484 (1960).
114. Crain R. W., Jr., Sonntag R. E., *Adv. Cryogenic Eng.*, **11**, 379 (1966).
115. Crommelin C. A., Watts H. G., *Comm. Phys. Lab. Leiden*, **189c** (1927).
116. Crommelin C. A., Martinez J. P., Kamerlingh Onnes H., *Comm. Phys. Lab. Leiden*, **154a** (1919).
117. Cruickshank A. J., Windsor M. L., Young C. L., *Proc. Roy. Soc.*, **A295**, 271 (1966).
118. Dadson R. S., Evans E. J., King J. H., *Proc. Phys. Soc. Lond.*, **92**, 1115 (1967).
119. Dana L. I., Burdick J. N., Jenkins A. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 2801 (1927).
120. David H. G., Hamann S. D., *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 711 (1953).
121. David H. G., Hamann S. D., Pearse J. F., *J. Chem Phys.*, **20**, 969 (1952).
122. David H. C., Hamann S. D., Thomas R. B., *Austral. J. Chem.*, **12**, 309 (1959).
123. Day H. O., Felsing W. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1951 (1952).

124. Deschner W. W., Brown G. G., *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 836 (1940).
125. Desty D. H., Goldup A., Luckhurst G. R., Swanton W. T., Gas Chromatography, Vol. 8, ed. M. van Swaay, Butterworths, London, 1963, p. 67—82.
126. Din F., Burn I., *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 1351 (1966).
127. Di Zio S. F., Abbott M. M., Zibello D., van Ness H. C., *Ind. Eng. Chem., Fundamentals*, **5**, 569 (1966).
128. Dokoupil Z., van Soest G., Swenker M. D. P., *Appl. Sci. Res.*, **A5**, 182 (1955).
129. Douslin D. R., Moore R. T., Dawson J. P., Waddington G., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2031 (1958).
130. Douslin D. R., Moore R. T., Waddington G., *J. Phys. Chem.*, **63**, 1959 (1959).
131. Douslin D. R., Harrison R. H., Moore R. T., McCullough J. P., *J. Chem. Phys.*, **35**, 1357 (1961).
132. Douslin D. R., Harrison R. H., Moore R. T., McCullough J. P., *J. Chem. Eng. Data*, **9**, 358 (1964).
133. Douslin D. R., Harrison R. H., Moore R. T., *J. Phys. Chem.*, **71**, 3477 (1967).
134. Dunlap R. D., Murphy C. J., Jr., Bedford R. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 83 (1958).
135. Dymond J. H., Smith E. B., *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 1378 (1964).
136. Edwards A. E., Roseveare W. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2816 (1942).
137. Eucken A., Bresler F., *Z. phys. Chem.*, **134**, 230 (1928).
138. Eucken A., d'Or L., *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, **107** (1932).
139. Eucken A., Meyer L., *Z. phys. Chem.*, **B5**, 452 (1929).
140. Eucken A., Parts A., *Z. phys. Chem.*, **B20**, 184 (1933).
141. Eumorfopoulos N., Rai J., *Phil. Mag.*, **2**, 961 (1926).
142. Evans R. B., III, Watson G. M., *Ind. Eng. Chem., Chem. Eng. Data Ser.*, **1**, 67 (1956).
143. Ewald A. H., *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 1401 (1953).
144. Ewald A. H., *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 347 (1955).
145. Farrington P. S., Sage B. H., *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 1734 (1949).
146. Felsing W. A., Drake G. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1714 (1936).
147. Felsing W. A., Watson G. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 1889 (1943).
148. Fender B. E. F., Halsey G. D., Jr., *J. Chem. Phys.*, **36**, 1881 (1962).
149. Finke H. L., Scott D. W., Gross M. C., Messerly J. F., Waddington G., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5469 (1956).
150. Finke H. L., Hossenlopp J. A., Berg W. T., *J. Phys. Chem.*, **69**, 3030 (1965).
151. Fogg P. G. T., Lambert J. D., *Proc. Roy. Soc.*, **A232**, 537 (1955).
152. Fogg P. G. T., Hanks P. A., Lambert J. D., *Proc. Roy. Soc.*, **A219**, 490 (1953).
153. Fox J. H. P., Lambert J. D., *Proc. Roy. Soc.*, **A210**, 557 (1952).
154. Foz Gazulla O. R., Morcillo J., Méndez A., *An. Fiz. Quim.*, **B50**, 17 (1954).
155. Foz Gazulla O. R., Morcillo J., Masiá A. P., Méndez A., *An. Fiz. Quim.*, **B50**, 23 (1954).
156. Francis P. G., McGlashan M. L., *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 593 (1955).
157. Francis P. G., McGlashan M. L., Hamann S. D., McManamey W. J., *J. Chem. Phys.*, **20**, 1341 (1952).
158. Franck E. U., Brose M., Mangold K., Progress in International Research on Thermodynamic and Transport Properties, ed. J. F. Masi and D. H. Tsai, Academic Press, New York, 1962, p. 159—165.
159. Freeth F. A., Verschoyle T. T. H., *Proc. Roy. Soc.*, **A130**, 453 (1931).

160. Garner M. D. G., McCoubrey J. C., *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1524 (1959).
161. Gibby C. W., Tanner C. C., Masson I., *Proc. Roy. Soc.*, **A122**, 283 (1929).
162. Gilliland E. R., Lukes R. V., *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 957 (1940).
163. Gladun A., *Cryogenics*, **7**, 286 (1967).
164. Goff J. A., Gratch S., *Am. Soc. Heating Ventilating Eng. J.*, **17**, 334 (1945).
165. Goff G. H., Farrington P. S., Sage B. H., *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 735 (1950).
166. Goig S., *C. R.*, **189**, 246 (1929).
167. Golding B. H., Sage B. H., *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 160 (1951).
168. Goring G. E., *Ind. Eng. Chem., Fundamentals*, **6**, 147 (1967); см. также Herget P. M., *Rev. Sci. Instr.*, **11**, 37 (1940).
169. Gornowski E. J., Amick E. H., Hixson A. N., *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 1348 (1947).
170. Gorski R. A., Miller J. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 550 (1953).
171. Greenlief C. M., Constabaris G., *J. Chem. Phys.*, **44**, 4649 (1966).
172. Grisky R. G., Canjar L. N., *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **5**, 29 (1959).
173. Guthrie G. B., Jr., Scott D. W., Hubbard W. N., Katz C., McCullough J. P., Gross M. E., Williamson K. D., Waddington G., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4662 (1952).
174. Hagenbach W. P., Comings E. W., *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 606 (1953).
175. Hamann S. D., Lambert J. A., *Austral. J. Chem.*, **7**, 1 (1954).
176. Hamann S. D., McManamey W. J., *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 149 (1953).
177. Hamann S. D., Pearse J. F., *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 101 (1952).
178. Hamann S. D., McManamey W. J., Pearse J. F., *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 351 (1953).
179. Hamann S. D., Lambert J. A., Thomas R. B., *Austral. J. Chem.*, **8**, 149 (1955).
180. Haney R. E. D., Bliss H., *Ind. Eng. Chem.*, **36**, 985 (1944).
181. Harper R. C., Miller J. G., *J. Chem. Phys.*, **27**, 36 (1957).
182. Havliček J., Miskovsky L., *Helv. Phys. Acta*, **9**, 161 (1936).
183. Heichelheim H. R., McKetta J. J., Jr., *Chem. Eng. Progr., Symp. Ser.*, **59**, 23 (1963).
184. Heuse W., *Z. Phys.*, **37**, 157 (1926).
185. Heuse W., Otto J., *Ann. Phys., Lpz.*, **2**, 1012 (1929).
186. Hirschfelder J. O., McClure F. T., Weeks I. F., *J. Chem. Phys.*, **10**, 201 (1942).
187. Hirth L. J., Kobe K. A., *J. Chem. Eng. Data*, **6**, 233 (1961).
188. Hoge H. J., Lassiter J. W., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **47**, 75 (1951).
189. Holborn L., *Ann. Phys., Lpz.*, **63**, 674 (1920).
190. Holborn L., Otto J., *Z. Phys.*, **10**, 367 (1922).
191. Holborn L., Otto J., *Z. Phys.*, **23**, 77 (1924).
192. Holborn L., Otto J., *Z. Phys.*, **30**, 320 (1924).
193. Holborn L., Otto J., *Z. Phys.*, **33**, 1 (1925).
194. Holborn L., Otto J., *Z. Phys.*, **38**, 359 (1926).
195. Hoover A. E., Canfield F. B., Kobayashi R., Leland T. W., Jr., *J. Chem. Eng. Data*, **9**, 568 (1964).
196. Hoover A. E., Leland T. W., Jr., Kobayashi R., *J. Chem. Phys.*, **45**, 399 (1966).
197. Hsu C. C., McKetta J. J., *J. Chem. Eng. Data*, **9**, 45 (1964).
198. Hsu Y. C., Martin J. J., *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **5**, 125 (1959).

199. Hubbard W. N., Douslin D. R., McCullough J. P., Scott D. W., Todd S. S., Messerly J. F., Hossenlopp I. A., George A., Waddington G., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3547 (1958).
200. Huff J. A., Reed T. M., III, *J. Chem. Eng. Data*, **8**, 306 (1963).
201. Ишкин И. П., Каганер М. Г., *ЖТФ*, **26**, 2329 (1956).
202. Jepson W. B., Richardson M. J., Rowlinson J. S., *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 1586 (1957).
203. Jessen F. W., Lightfoot J. H., *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 870 (1936).
204. Jessen F. W., Lightfoot J. H., *Ind. Eng. Chem.*, **30**, 312 (1938).
205. Johnson E. W., Nash L. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 547 (1950).
206. Johnston H. L., Weimer H. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 625 (1934).
207. Johnston H. L., White D., *Trans. ASME*, **72**, 785 (1950).
208. Johnston H. L., Bezman I. I., Hood C. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 2367 (1946).
209. Johnston H. L., Swanson C. A., Wirth H. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 2373 (1946).
210. Jones A. E., Kay W. B., *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **13**, 720 (1967).
211. Kalfoglou N. K., Miller J. G., *J. Phys. Chem.*, **71**, 1256 (1967).
212. Kamerlingh Onnes H., van Urk A. T., *Comm. Phys. Lab. Leiden*, **169d, e** (1924).
213. Kanda E., *Sci. Rep. Tôhoku Univ.*, **A1**, 157 (1949).
214. Kang T. L., Hirth L. J., Kobe K. A., McKetta J. J., *J. Chem. Eng. Data*, **6**, 220 (1961).
215. Kappallo W., Lund N., Schäfer K., *Z. Phys. Chem.*, **37**, 196 (1963).
216. Казарновский Я. С., *Acta phys.-chim. URSS*, **12**, 513 (1940).
217. Казарновский Я. С., Сидоров И. П., *ЖФХ*, **21**, 1363 (1947).
218. Казарновский Я. С., Симонов Г. Б., Аристов Г. Е., *ЖФХ*, **14**, 774 (1940).
219. Keesom W. H., Helium, Elsevier, Amsterdam, 1942, p. 31; русский перевод: Кеезом В., Гелий, ИЛ, 1949.
220. Keesom W. H., Kraak H. H., *Physica*, **2**, 37 (1935).
221. Keesom W. H., Walstra W. K., *Physica*, **7**, 985 (1940).
222. Keesom W. H., Walstra W. K., *Physica*, **13**, 225 (1947).
223. Keller W. E., *Phys. Rev.*, **98**, 1; **100**, 1790 (1955).
224. Keller W. E., *Phys. Rev.*, **98**, 1571 (1955).
225. Kelso E. A., Felsing W. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 3132 (1940).
226. Kelso E. A., Felsing W. A., *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 161 (1942).
227. Kennedy E. R., Sage B. H., Lacey W. N., *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 718 (1936).
228. Kennedy R. M., Kahn M. S., Aston J. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 2267 (1941).
229. Keyes F. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 965 (1931).
230. Keyes F. G., Burks H. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 1403 (1927).
231. Keyes F. G., Burks H. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 1100 (1928).
232. Keyes F. G., Collins S. C., *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.*, **18**, 328 (1932).
233. Keyes F. G., Smith L. B., Joubert D. B., *J. Math. Phys. M. I. T.*, **1**, 191 (1922).
234. Keyes F. G., Smith L. B., Gerry H. T., *Proc. Am. Acad. Arts Sci.*, **70**, 319 (1936).
235. Ходеева С. М., *ЖФХ*, **38**, 1276 (1964).
236. Ходеева С. М., Лебедева Е. С., Белоусова З. С., *ЖФХ*, **40**, 3107 (1966).
237. King A. D., Jr., Robertson W. W., *J. Chem. Phys.*, **37**, 1453 (1962).
238. King R. C., Potter J. H., *J. Eng. Ind.*, **84**, 180 (1962).
239. Kistemaker J., Keesom W. H., *Physica*, **12**, 227 (1946).
240. Kiyama R., Kinoshita H., *Rev. Phys. Chem. Japan*, **19**, 43 (1945).

241. Kiyama R., Ikegami T., Inoue K., *Rev. Phys. Chem. Japan*, **21**, 58 (1951).
242. Kiyama R., Suzuki K., Ikegami T., *Rev. Phys. Chem. Japan*, **21**, 50 (1951).
243. Knaap H. F. P., Knoester M., Varekamp F. H., Beenakker J. J. M., *Physica*, **26**, 633 (1960).
244. Knaap H. F. P., Knoester M., Knobler C. M., Beenakker J. J. M., *Physica*, **28**, 21 (1962).
245. Knobler C. M., Beenakker J, J. M., Knaap H. F. P., *Physica*, **25**, 909 (1959).
246. Koeppe W., *Kältetechnick*, **9**, 275 (1956).
247. Kramer G. M., Miller J. G., *J. Phys. Chem.*, **61**, 785 (1957).
248. Kretschmer C. B., Wiebe R., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3778 (1951).
249. Kretschmer C. B., Wiebe R., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2579 (1954).
250. Кричевский И. Р., Левченко Г. Т., *Acta phys.-chim. URSS*, **14**, 271 (1941).
251. Кричевский И. Р., Марков В. П., *Acta phys.-chim. URSS*, **12**, 59 (1940).
252. Ku P. S., Dodge B. F., *J. Chem. Eng. Data*, **12**, 158 (1967).
253. Kuypers H. A., Kamerlingh Onnes H., *Arch. Neerl. Sci. Ex. Nat.*, **6**, 277 (1923).
254. Kvalnes H. M., Gaddy V. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 394 (1931).
255. Lambert J. D., Strong E. D. T., *Proc. Roy. Soc.*, **A200**, 566 (1950).
256. Lambert J. D., Roberts G. A. H., Rowlinson J. S., Wilkinson V. J., *Proc. Roy. Soc.*, **A196**, 113 (1949).
257. Lambert J. D., Murphy J. J., Sanday A. P., *Proc. Roy. Soc.*, **A226**, 394 (1954).
258. Lambert J. D., Clarke J. S., Duke J. F., Hicks C. L., Lawrence S. D., Morris D. M., Shone M. G. T., *Proc. Roy. Soc.*, **A249**, 414 (1959).
259. Лашаков Л. М., *Acta phys.-chim. URSS*, **11**, 107 (1939).
260. Lestz S. S., *J. Chem. Phys.*, **38**, 2830 (1963).
261. Lestz S. S., Grove R. N., *J. Chem. Phys.*, **43**, 883 (1965).
262. Li K., Canjar L. N., *Chem. Eng. Progr.*, *Symp. Ser.*, **49**, 147 (1953).
263. Liley P. E., *J. Imperial College Chem. Eng. Soc.*, **7**, 69 (1953).
264. Lindsay J. D., Brown G. G., *Ind. Eng. Chem.*, **27**, 817 (1935).
265. Long E. A., Brown O. L. I., *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1922 (1937).
266. Long E. A., Gulbransen E. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 203 (1936).
267. Lundin R. E., Harris F. E., Nash L. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 743 (1952).
268. Lundin R. E., Harris F. E., Nash L. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4654 (1952).
269. Maass O., Mennie J. H., *Proc. Roy. Soc.*, **A110**, 198 (1926).
270. MacCallum R. N., McKetta J. J., *Hydrocarbon Processing and Petroleum Refining*, **42**, 191 (1963).
271. MacCormack K. E., Schneider W. G., *J. Chem. Phys.*, **18**, 1269 (1950).
272. MacCormack K. E., Schneider W. G., *J. Chem. Phys.*, **19**, 845, 849 (1951).
273. McCullough J. P., Pennington R. E., Waddington G., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4439 (1952).
274. McCullough J. P., Scott D. W., Finke H. L., Gross M. E., Williamson K. D., Pennington R. E., Waddington G., Huffman H. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 2801 (1952).
275. McCullough J. P., Scott D. W., Finke H. L., Hubbard W. N., Gross M. E., Katz C., Pennington R. E., Messerly J. F., Waddington G., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1818 (1953).

276. McCullough J. P., Sumner S., Finke H. L., Hubbard W. N., Gross M. E., Pennington R. E., Messerly J. F., Good W. D., Waddington G., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5075 (1953).
277. McCullough J. P., Finke H. L., Hubbard W. N., Good W. D., Pennington R. E., Messerly J. F., Waddington G., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2661 (1954).
278. McCullough J. P., Finke H. L., Scott D. W., Gross M. E., Messerly J. F., Pennington R. E., Waddington G., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4796 (1954).
279. McCullough J. P., Scott D. W., Pennington R. E., Hossenlopp I. A., Waddington G., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4791 (1954).
280. McCullough J. P., Finke H. L., Messerly J. F., Pennington R. E., Hossenlopp I. A., Waddington G., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 6119 (1955).
281. McCullough J. P., Douslin D. R., Messerly J. F., Hossenlopp I. A., Kincheloe T. C., Waddington G., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4289 (1957).
282. McCullough J. P., Hubbard W. N., Frow F. R., Hossenlopp I. A., Waddington G., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 561 (1957).
283. McCullough J. P., Finke H. L., Scott D. W., Pennington R. E., Gross M. E., Messerly J. F., Waddington G., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4787 (1958).
284. McCullough J. P., Douslin D. R., Hubbard W. N., Todd S. S., Messerly J. F., Hossenlopp I. A., Frow F. R., Dawson J. P., Waddington G., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5884 (1959).
285. McCullough J. P., Pennington R. E., Smith J. C., Hossenlopp I. A., Waddington G., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5880 (1959).
286. McGlashan M. L., Potter D. J. B., *Proc. Roy. Soc.*, **A267**, 478 (1962).
287. McGlashan M. L., Wormald C. J., *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 646 (1964).
288. McKay R. A., Reamer H. H., Sage B. H., Lacey W. N., *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 2112 (1951).
289. Mangold K., Franck E. U., *Z. Elektrochem.*, **66**, 260 (1962).
290. Marchman H., Prengle H. W., Jr., *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 2371 (1950).
291. Marchman H., Prengle H. W., Jr., Motard R. L., *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2658 (1949).
292. Markham A. E., Kobe K. A., *J. Chem. Phys.*, **9**, 438 (1941).
293. Martin J. J., *J. Chem. Eng. Data*, **5**, 334 (1960).
294. Mason D. M., Eakin B. E., *J. Chem. Eng. Data*, **6**, 499 (1961).
295. Masson I., Dolley L. G. F., *Proc. Roy. Soc.*, **A103**, 524 (1923).
296. Mathews J. F., McKetta J. J., *J. Phys. Chem.*, **65**, 758 (1961).
297. Mathot V., Staveley L. A. K., Young J. A., Parsonage N. G., *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 1488 (1956).
298. Mears W. H., Stahl R. F., Orfeo S. R., Shair R. C., Kells L. F., Thompson W., McCann H., *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 1449 (1955).
299. Mears W. H., Rosenthal E., Sinka J. V., *J. Chem. Eng. Data*, **11**, 338 (1966).
300. Meyers C. H., Jessup R. S., *Refrig. Eng.*, **11**, 345 (1925).
301. Michels A., Boerboom A. J. H., *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **62**, 119 (1953).
302. Michels A., Geldermans M., *Physica*, **9**, 967 (1942).
303. Michels A., Gibson R. O., *Ann. Phys., Lpz.*, **87**, 850 (1928).
304. Michels A., Goudeket M., *Physica*, **8**, 347 (1941).
305. Michels A., Goudeket M., *Physica*, **8**, 353 (1941).
306. Michels A., Michels C., *Proc. Roy. Soc.*, **A153**, 201 (1935).
307. Michels A., Nederbragt G. W., *Physica*, **2**, 1000 (1935).
308. Michels A., Nederbragt G. W., *Physica*, **3**, 569 (1936).

309. Michels A., Nederbragt G. W., *Physica*, **6**, 656 (1939).
310. Michels A., Wassenaar T., *Appl. Sci. Res.*, **A1**, 258 (1948).
311. Michels A., Wouters H., *Physica*, **8**, 923 (1941).
312. Michels A., Wouters H., de Boer J., *Physica*, **1**, 587 (1934).
313. Michels A., Michels C., Wouters H., *Proc. Roy. Soc.*, **A153**, 214 (1935).
314. Michels A., de Gruyter J., Niesen F., *Physica*, **3**, 346 (1936).
315. Michels A., Wouters H., de Boer J., *Physica*, **3**, 585 (1936).
316. Michels A., Blaisse B., Michels C., *Proc. Roy. Soc.*, **A160**, 358 (1937).
317. Michels A., Wijker Hub., Wijker Hk., *Physica*, **15**, 627 (1949).
318. Michels A., Wassenaar T., Wolkers G. J., de Graaff W., Louwerse P., *Appl. Sci. Res.*, **A3**, 1 (1951).
319. Michels A., Lupton J. M., Wassenaar T., de Graaff W., *Physica*, **18**, 121 (1952).
320. Michels A., Visser A., Lunbeck R. J., Wolkers G. J., *Physica*, **18**, 114 (1952).
321. Michels A., Wassenaar T., Louwerse P., Lunbeck R. J., Wolkers G. J., *Physica*, **19**, 287 (1953).
322. Michels A., Wassenaar T., van Seventer W., *Appl. Sci. Res.*, **A4**, 52 (1953).
323. Michels A., Wassenaar T., Wolkers G. J., van Seventer W., Venteville A. J., *Appl. Sci. Res.*, **A4**, 180 (1953).
324. Michels A., Schamp H. W., Jr., de Graaff W., *Physica*, **20**, 1209 (1954).
325. Michels A., van Straaten W., Dawson J., *Physica*, **20**, 17 (1954).
326. Michels A., Wassenaar T., Levelt J. M., de Graaff W., *Appl. Sci. Res.*, **A4**, 381 (1954).
327. Michels A., Wassenaar T., Louwerse P., *Physica*, **20**, 99 (1954).
328. Michels A., Levelt J. M., de Graaff W., *Physica*, **24**, 659 (1958).
329. Michels A., de Graaff W., Wassenaar T., Levelt J. M. H., Louwerse P., *Physica*, **25**, 25 (1959).
330. Michels A., Wassenaar T., Louwerse P., *Physica*, **26**, 539 (1960).
331. Michels A., Wassenaar T., Wolkers G. J., Prins Chr., v. d. Klundert L., *J. Chem. Eng. Data*, **11**, 449 (1966).
332. Moreland M. P., McKetta J. J., Silberberg I. H., *J. Chem. Eng. Data*, **12**, 329 (1967).
333. Morris W. M., Sage B. H., Lacey W. N., *Trans. Am. Inst. Mining Metall. Eng.*, **136**, 158 (1940).
334. Mueller W. H., Leland T. W., Jr., Kobayashi R., *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **7**, 267 (1961).
335. Mund W., Cockelbergs R., *Bull. Acad. Belg. Cl. Sci.*, **37**, 146 (1951).
336. Mund W., Gerbaux A., Momigny J., *Bull. Acad. Belg. Cl. Sci.*, **37**, 706 (1951).
337. Münze R., von Weber V., *Naturwiss.*, **44**, 85 (1957).
338. Najour G. C., King A. D., Jr., *J. Chem. Phys.*, **45**, 1915 (1966).
339. Nicholson G. A., Schneider W. G., *Canad. J. Chem.*, **33**, 589 (1955).
340. Nickerson J. K., Kobe K. A., McKetta J. J., *J. Phys. Chem.*, **65**, 1037 (1961).
341. Nijhoff G. P., Keesom W. H., *Comm. Phys. Lab. Leiden*, **179b** (1925).
342. Nijhoff G. P., Keesom W. H., *Comm. Phys. Lab. Leiden*, **188d** (1928).
343. Nijhoff G. P., Keesom W. H., *Comm. Phys. Lab. Leiden*, **188e** (1928).

344. Olds R. H., Sage B. H., Lacey W. N., *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 1008 (1942).
345. Olds R. H., Reamer H. H., Sage B. H., Lacey W. N., *Ind. Eng. Chem.*, **35**, 922 (1943).
346. Olds R. H., Reamer H. H., Sage B. H., Lacey W. N., *Ind. Eng. Chem.*, **36**, 282 (1944).
347. Olds R. H., Sage B. H., Lacey W. N., *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 301 (1946).
348. Остронов М. Г., Большаков П. Е., Гельперин И. И., Орлова А. А., *ЖФХ*, **41**, 2174 (1967).
349. Otto J., Michels A., Wouters H., *Phys. Z.*, **35**, 97 (1934).
350. Pattee E. C., Brown G. G., *Ind. Eng. Chem.*, **26**, 511 (1934).
351. Pennington R. E., Kobe K. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 300 (1957).
352. Pennington R. E., Finke H. L., Hubbard W. N., Messerly J. F., Frow F. R., Hossenlopp I. A., Waddington G., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2055 (1956).
353. Pennington R. E., Scott D. W., Finke H. L., McCullough J. P., Messerly J. F., Hossenlopp I. A., Waddington G., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 3266 (1956).
354. Pérez Masiá A., Díaz Peña M., *An Fis. Quim.*, **B54**, 661 (1958).
355. Pérez Masiá A., Díaz Peña M., Burriel Lluna J. A., *An. Fis. Quim.*, **B60**, 229 (1964).
356. Petty L. B., Smith J. M., *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 1258 (1955).
357. Pfefferle W. C., Goff J. A., Miller J. G., *J. Chem. Phys.*, **23**, 509 (1955).
358. Pfennig H. W., McKetta J. J., *Hydrocarbon Processor and Petroleum Refiner*, **36**, 309 (1957).
359. Plümb H., Cataland G., *Metrologia*, **2**, 127 (1966).
360. Pollitzer F., Strebel E., *Z. phys. Chem.*, **110**, 768 (1924).
361. Pool R. A. H., Saville G., Herrington T. M., Shields B. D. C., Stavely L. A. K., *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 1692 (1962).
362. Prausnitz J. M., Benson P. R., *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **5**, 161 (1959).
363. Prausnitz J. M., Carter W. B., *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **6**, 611 (1960).
364. Prengle H. W., Jr., Greenhaus J. R., York R., Jr., *Chem. Eng. Progr.*, **44**, 863 (1948).
365. Rätzsch M., Bittrich H.-J., *Z. phys. Chem.*, **228**, 81 (1965).
366. Raw C. J. G., *J. Chem. Phys.*, **34**, 1452 (1961).
367. Reamer H. H., Sage B. H., *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 1628 (1951).
368. Reamer H. H., Olds R. H., Sage B. H., Lacey W. N., *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 1526 (1942).
369. Reamer H. H., Olds R. H., Sage B. H., Lacey W. N., *Ind. Eng. Chem.*, **36**, 88 (1944).
370. Reamer H. H., Olds R. H., Sage B. H., Lacey W. N., *Ind. Eng. Chem.*, **36**, 956 (1944).
371. Reamer H. H., Olds R. H., Sage B. H., Lacey W. N., *Ind. Eng. Chem.*, **37**, 688 (1945).
372. Reamer H. H., Korpi K. J., Sage B. H., Lacey W. N., *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 207 (1947).
373. Reamer H. H., Sage B. H., Lacey W. N., *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 482 (1949).
374. Reamer H. H., Sage B. H., Lacey W. N., *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 140 (1950).
375. Reamer H. H., Sage B. H., Lacey W. N., *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 534 (1950).

376. Reamer H. H., Sage B. H., Lacey W. N., *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 976 (1951).
377. Reamer H. H., Sage B. H., Lacey W. N., *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 2515 (1951).
378. Reamer H. H., Selleck F. T., Sage B. H., Lacey W. N., *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 198 (1952).
379. Reamer H. H., Sage B. H., Lacey W. N., *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 1805 (1953).
380. Reeves C. G., Whytlaw-Gray R., *Proc. Roy. Soc.*, **A232**, 173 (1955).
381. Reuss J., Beenakker J. J. M., *Physica*, **22**, 869 (1956).
382. Richardson M. J., Rowlinson J. S., *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1333 (1959).
383. Ritchie M., *Proc. Roy. Soc.*, **A128**, 551 (1930).
384. Roebuck J. R., Murrell T. A., *Phys. Rev.*, **55**, 240 (1939).
385. Roebuck J. R., Osterberg H., *Phys. Rev.*, **43**, 60 (1933).
386. Roebuck J. R., Osterberg H., *Phys. Rev.*, **46**, 785 (1934).
387. Roebuck J. R., Osterberg H., *Phys. Rev.*, **48**, 450 (1935).
388. Roebuck J. R., Murrell T. A., Miller E. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 400 (1942).
389. Роговая И. А., Каганер М. Г., *ЖФХ*, **34**, 1933 (1960).
390. Роговая И. А., Каганер М. Г., *ЖФХ*, **35**, 2135 (1961).
391. Roper E. E., *J. Phys. Chem.*, **44**, 835 (1940).
392. Rotinjanz L., Nagornow N., *Z. phys. Chem.*, **A169**, 20 (1934).
393. Saddington A. W., Krase N. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 353 (1934).
394. Sage B. H., Lacey W. N., *Ind. Eng. Chem.*, **30**, 673 (1938).
395. Sage B. H., Lacey W. N., *Ind. Eng. Chem.*, **31**, 1497 (1939).
396. Sage B. H., Lacey W. N., *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 992 (1940).
397. Sage B. H., Lacey W. N., *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 730 (1942).
398. Sage B. H., Lacey W. N., Schaafsma J. G., *Ind. Eng. Chem.*, **26**, 214 (1934).
399. Sage B. H., Schaafsma J. G., Lacey W. N., *Ind. Eng. Chem.*, **26**, 1218 (1934).
400. Sage B. H., Lacey W. N., Schaafsma J. G., *Ind. Eng. Chem.*, **27**, 48 (1935).
401. Sage B. H., Kennedy E. R., Lacey W. N., *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 601 (1936).
402. Sage B. H., Webster D. C., Lacey W. N., *Ind. Eng. Chem.*, **29**, 658 (1937).
403. Sage B. H., Webster D. C., Lacey W. N., *Ind. Eng. Chem.*, **29**, 1188 (1937).
404. Sage B. H., Budenholzer R. A., Lacey W. N., *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 1262 (1940).
405. Sage B. H., Lavender H. M., Lacey W. N., *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 743 (1940).
406. Sage B. H., Reamer H. H., Olds R. H., Lacey W. N., *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 1108 (1942).
407. Sage B. H., Olds R. H., Lacey W. N., *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 1453 (1948).
408. Sass A., Dodge B. F., Bretton R. H., *J. Chem. Eng. Data*, **12**, 168 (1967).
409. Schäfer K., *Z. phys. Chem.*, **B36**, 85 (1937).
410. Schamp H. W., Jr., Mason E. A., Richardson A. C. B., Altman A., *Phys. Fluids*, **1**, 329 (1958).
411. Schamp H. W., Jr., Mason E. A., Su K., *Phys. Fluids*, **5**, 769 (1962).
412. Schlinger W. G., Sage B. H., *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 2158 (1950).

413. Schmidtke R., *J. Wash. Acad. Sci.*, **46**, 137 (1956).
414. Schneider W. G., Duffie J. A. H., *J. Chem. Phys.*, **17**, 751 (1949).
415. Schröer E., *Z. phys. Chem.*, **A140**, 379 (1929).
416. Scott D. W., Waddington G., Smith J. C., Huffman H. M., *J. Chem. Phys.*, **15**, 565 (1947).
417. Scott D. W., Waddington G., Smith J. C., Huffman H. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2767 (1949).
418. Scott D. W., Finke H. L., Hubbard W. N., McCullough J. P., Gross M. E., Williamson K. D., Waddington G., Huffman H. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4664 (1950).
419. Scott D. W., Finke H. L., McCullough J. P., Gross M. E., Williamson K. D., Waddington G., Huffman H. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 261 (1951).
420. Scott D. W., McCullough J. P., Williamson K. D., Waddington G., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1707 (1951).
421. Scott D. W., Finke H. L., Hubbard W. N., McCullough J. P., Oliver G. D., Gross M. E., Katz C., Williamson K. D., Waddington G., Huffman H. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4656 (1952).
422. Scott D. W., Finke H. L., McCullough J. P., Gross M. E., Messerly J. F., Pennington R. E., Waddington G., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4993 (1955).
423. Scott D. W., McCullough J. P., Good W. D., Messerly J. F., Pennington R. E., Kincheloe T. C., Hossenlopp I. A., Douslin D. R., Waddington G., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5457 (1956).
424. Scott D. W., McCullough J. P., Hubbard W. N., Messerly J. F., Hossenlopp I. A., Frow F. R., Waddington G., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 5463 (1956).
425. Scott D. W., Finke H. L., McCullough J. P., Messerly J. F., Pennington R. E., Hossenlopp I. A., Waddington G., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1062 (1957).
426. Scott D. W., McCullough J. P., Messerly J. F., Pennington R. E., Hossenlopp I. A., Finke H. L., Waddington G., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 55 (1958).
427. Scott D. W., Douslin D. R., Messerly J. F., Todd S. S., Hossenlopp I. A., Kincheloe T. C., McCullough J. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1015 (1959).
428. Scott D. W., Guthrie G. B., Messerly J. F., Todd S. S., Berg W. T., Hossenlopp I. A., McCullough J. P., *J. Phys. Chem.*, **66**, 911 (1962).
429. Scott D. W., Good W. D., Guthrie G. B., Jr., Todd S. S., Hossenlopp I. A., Osborn A., McCullough J. P., *J. Phys. Chem.*, **67**, 685 (1963).
430. Scott D. W., Hubbard W. N., Messerly J. F., Todd S. S., Hossenlopp I. A., Good W. D., Douslin D. R., McCullough J. P., *J. Phys. Chem.*, **67**, 680 (1963).
431. Scott G. A., *Proc. Roy. Soc.*, **A125**, 330 (1929).
432. Selleck F. T., Reamer H. H., Sage B. H., *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 814 (1953).
433. Silberberg I. H., Kuo P. K., McKetta J. J., Jr., *Petrol. Eng.*, **24**, C-9 (1952).
434. Silberberg I. H., Kobe K. A., McKetta J. J., *J. Chem. Eng. Data*, **4**, 314 (1959).
435. Silberberg I. H., McKetta J. J., Kobe K. A., *J. Chem. Eng. Data*, **4**, 323 (1959).
436. Sinka J. V., Murphy K. P., *J. Chem. Eng. Data*, **12**, 315 (1967).
437. Smith L. B., Taylor R. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 2107 (1923).
438. Smith L. B., Taylor R. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, 3122 (1926).

439. Smith L. B., Beattie J. A., Kay W. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1587 (1937).
440. Solbrig C. W., Ellington R. T., *Chem. Eng. Progr., Symp. Ser.*, **59**, 127 (1963).
441. Steurer E., Wolf K. L., *Z. phys. Chem.*, **B39**, 101 (1938).
442. Stockett A. L., Wenzel L. A., *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **10**, 557 (1964).
443. Stone J. P., Ewing C. T., Spann J. R., Steinkuller E. W., Williams D. D., Miller R. R., *J. Chem. Eng. Data*, **11**, 309 (1966).
444. Stroud L., Miller J. E., Blandt L. W., *J. Chem. Eng. Data*, **5**, 51 (1960).
445. Stryjek R., *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.*, **14**, 307 (1966).
446. Stryjek R., Kreglewski A., *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.*, **13**, 201 (1965).
447. Stubley D., Rowlinson J. S., *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 1275 (1961).
448. Suh K. W., Storvick T. S., *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **13**, 231 (1967).
449. Sullivan J. A., Sonntag R. E., *Cryogenics*, **7**, 13 (1967).
450. Tanner C. C., Masson I., *Proc. Roy. Soc.*, **A126**, 268 (1930).
451. Thomaes G., van Steenwinkel R., *Nature*, **187**, 229 (1960).
452. Thomaes G., van Steenwinkel R., *Nature*, **193**, 160 (1962).
453. Thomaes G., van Steenwinkel R., *Mol. Phys.*, **5**, 307 (1962).
454. Thomaes G., van Steenwinkel R., Stone W., *Mol. Phys.*, **5**, 301 (1962).
455. Thomas W., Progress in International Research on Thermodynamic and Transport Properties, ed. J. F. Masi and D. H. Tsai, Academic Press, New York, 1962, p. 166—171.
456. Тимрот Д. Л., Павлович Н. В., *Научные доклады высшей школы, Энергетика*, **1959**, 137.
457. Townend D. T. A., Bhatt L. A., *Proc. Roy. Soc.*, **A134**, 502 (1931).
458. Trappeniers N. J., Wassenaar T., Wolkers G. J., *Physica*, **32**, 1503 (1966).
459. Tripp T. B., Dunlap R. D., *J. Phys. Chem.*, **66**, 635 (1962).
460. Циклис Д. С., Линшиц Л. Р., Родкина И. Б., *ЖФХ*, **40**, 2823 (1966).
461. Циклис Д. С., Линшиц Л. Р., Родкина И. Б., *ЖФХ*, **40**, 2915 (1966).
462. van Agt F. P. G. A. J., Kamerlingh Onnes H., *Comm. Phys. Lab. Leiden*, **176b** (1925).
463. van Itterbeek A., van Doninck W., *Proc. Phys. Soc. Lond.*, **B62**, 62 (1949).
464. van Itterbeek A., de Rop W., Forrez G., *Appl. Sci. Res.*, **A6**, 421 (1957).
465. van Itterbeek A., Lambert H., Forrez G., *Appl. Sci. Res.*, **A6**, 15 (1957).
466. van Itterbeek A., van Dael W., Grevendonk W., *Physica*, **25**, 640 (1959).
467. Varekamp F. H., Beenakker J. J. M., *Physica*, **25**, 889 (1959).
468. Vaughan W. E., Collins F. C., *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 885 (1942).
469. Vaughan W. E., Graves N. R., *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 1252 (1940).
470. Verschoyle T. T. H., *Proc. Roy. Soc.*, **A111**, 552 (1926).
471. Vohra S. P., Kang T. L., Kobe K. A., McKetta J. J., *J. Chem. Eng. Data*, 7, 150 (1962).
472. Waddington G., Douslin D. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2275 (1947).
473. Waddington G., Knowlton J. W., Scott D. W., Oliver G. D., Hubbard W. N., Smith J. C., Huffman H. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 797 (1949).

474. Waddington G., Smith J. C., Scott D. W., Huffman H. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 3902 (1949).
475. Waddington G., Smith J. C., Williamson K. D., Scott D. W., *J. Phys. Chem.*, **66**, 1074 (1962).
476. Waelbroeck F. G., *J. Chem. Phys.*, **23**, 749 (1955).
477. Waelbroeck F. G., *J. chim. phys.*, **54**, 710 (1957).
478. Walters C. J., Smith J. M., *Chem. Eng. Progr.*, **48**, 337 (1952).
479. Watson G. M., Stevens A. B., Evans R. B., III, Hodges D., Jr., *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 362 (1954).
480. Watson L. M., Dodge B. F., *Chem. Eng. Progr., Symp. Ser.*, **48**, 73 (1952).
481. Webster T. J., *J. Soc. Chem. Ind., Lond.*, **69**, 343 (1950).
482. Webster T. J., *Proc. Roy. Soc.*, **A214**, 61 (1952).
483. Weir R. D., Wynn Jones I., Rowlinson J. S., Saville G., *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 1320 (1967).
484. Weltner W., Jr., Pitzer K. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2606 (1951).
485. Whalley E., Schneider W. G., *Trans. ASME*, **76**, 1001 (1954).
486. Whalley E., Lupien Y., Schneider W. G., *Canad. J. Chem.*, **31**, 722 (1953).
487. Whalley E., Lupien Y., Schneider W. G., *Canad. J. Chem.*, **33**, 633 (1955).
488. White D., Hu J.-H., Johnston H. L., *J. Chem. Phys.*, **21**, 1149 (1953).
489. White D., Rubin T., Camky P., Johnston H. L., *J. Phys. Chem.*, **64**, 1607 (1960).
490. Whytlaw-Gray R., Bottomley G. A., *Nature*, **180**, 1252 (1957).
491. Whytlaw-Gray R., Reeves C. G., Bottomley G. A., *Nature*, **181**, 1004 (1958).
492. Wiebe R., Gaddy V. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 2300 (1938).
493. Wiebe R., Gaddy V. L., Heins C., *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 1721 (1931).
494. Witonsky R. J., Miller J. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 282 (1963).
495. Yntema J. L., Schneider W. G., *J. Chem. Phys.*, **18**, 641 (1950).
496. Заалишвили Ш. Д., Белоусова З. С., *ЖФХ*, **38**, 503 (1964).
497. Заалишвили Ш. Д., Колышко Л. Е., *ЖФХ*, **34**, 2596 (1960).
498. Заалишвили Ш. Д., Колышко Л. Е., *ЖФХ*, **35**, 2613 (1961).
499. Заалишвили Ш. Д., Колышко Л. Е., *ЖФХ*, **36**, 846 (1962).
500. Zandbergen P., Beenakker J. J. M., *Physica*, **33**, 343 (1967).
501. Зельманов И. Л., *J. Phys. USSR*, **3**, 43 (1940).

ЛИТЕРАТУРА

1. Keller W. E., *Phys. Rev.*, **97**, 1; **98**, 1571; **100**, 1790 (1955).
2. Berry R. J., *Canad. J. Phys.*, **36**, 740 (1958); **37**, 1230 (1959); 38, 1027 (1960).
3. Beattie J. A., Benedict M., Blaisdell B. E., Kaye J., *J. Chem. Phys.*, **42**, 2274 (1965).
4. См., например, статьи в книге "Temperature", Reinhold, New York, Vol. 1, 1941; Vol. 2, 1955; Vol. 3, 1962.
5. Cook A. H., Stone N. W. B., *Phil. Trans.*, **A250**, 279 (1957); Cook A. H., *Phil. Trans.*, **A254**, 125 (1961).
6. Casado F. L., Massie D. S., Whytlaw-Gray R., *Proc. Roy. Soc.*, **A207**, 483 (1951).
7. McGlashan M. L., Potter D. J. B., *Proc. Roy. Soc.*, **A267**, 478 (1962).
8. Bottomley G. A., Reeves C. G., Whytlaw-Gray R., *Proc. Roy. Soc.*, **A246**, 504 (1958).

9. Bridgman P. W., The Physics of High Pressure, Bell, London, 1931, Chap. 3.
10. Holborn L., Schultze H., *Ann. Phys., Lpz.*, **47**, 1089 (1915).
11. Bett K. E., Hayes P. F., Newitt D. M., *Phil. Trans.*, **A247**, 59 (1954). См. также Bett K. E., Newitt D. M., The Physics and Chemistry of High Pressures, London, Soc. Chem. Ind., 1963, p. 99—111.
12. Johnson D. P., Newhall D. H., *Trans. ASME*, **75**, 301 (1953).
13. Johnson D. P., Cross J. L., Hill J. D., Bowman H. A., *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 2046 (1957).
14. Newhall D. H., Abbot L. H., Dunn R. A., High-Pressure Measurement, ed. A. A. Giardini and E. C. Lloyd, Butterworth, Washington, 1963, p. 339—354.
15. Dadson R. S., *Nature*, **176**, 188 (1955); Proceedings of the Joint Conference on Thermodynamic and Transport Properties of Fluids, London, Inst. Mech. Eng., 1958, p. 37—42.
15a. Dadson R. S., The Physics and Chemistry of High Pressures, Soc. Chem. Ind., London, 1963, p. 112.
16. Kennedy G. C., Progress in Very High Pressure Research, ed. F. P. Bundy, W. R. Hibbard, Jr., and H. M. Strong, John Wiley, New York, 1961, p. 314.
17. Conant J. B., Harvard Case Histories in Experimental Science, Vol. I, Harvard University Press, Cambridge, Mass., 1957.
18. Whytlaw-Gray R., *Quart. Rev. Chem. Soc., Lond.*, **4**, 153 (1950).
19. Cameron A. E., Wichers E., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4175 (1962).
20. Maass O., Russel J., *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1847 (1918); Maass O., Boomer E. H., *ibid.*, **44**, 1709 (1922); Cooper D. LeB., Maass O., *Canad. J. Res.*, **2**, 388 (1930).
21. Eucken A., Meyer L., *Z. phys. Chem.*, **B5**, 452 (1929).
22. Rowlinson J. S., Encyclopedia of Physics, Vol. XII, Thermodynamics of Gases, ed. S. Flügge, Springer, Berlin, 1958, p. 34—35.
23. Kretschmer C. B., Wiebe R., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2579 (1954).
24. Waelbroeck F. G., *J. Chem. Phys.*, **23**, 749 (1955); *J. chim. phys.*, **54**, 710 (1957).
25. Stryjek R., Kreglewski A., *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.*, **13**, 201 (1965); Stryjek R., *ibid.*, **14**, 307 (1966).
26. Roper E. E., *J. Phys. Chem.*, **44**, 835 (1940).
27. DiZio S. F., Abbot M. M., Zibello D., Van Ness H. C., *Ind. Eng. Chem., Fundamentals*, **5**, 569 (1966).
28. Bartels R., Eucken A., *Z. phys. Chem.*, **98**, 70 (1921).
29. Eucken A., Parts A., *Z. phys. Chem.*, **B20**, 184 (1933).
30. Schäfer K., *Z. phys. Chem.*, **B36**, 85 (1937).
31. Alexander E. A., Lambert J. D., *Trans. Faraday Soc.*, **37**, 421 (1941).
32. Johnston H. L., Weimer H. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 625 (1934).
33. Lambert J. D. et al., *Proc. Roy. Soc.*, **A196**, 113 (1949); **A200**, 566 (1950); **A210**, 557 (1952); **A219**, 490 (1953); **A226**, 394 (1954); **A232**, 537 (1955); **A249**, 414 (1959).
34. Francis P. G., McGlashan M. L., Hamann S. D., McManamey W. J., *J. Chem. Phys.*, **20**, 1341 (1952); Francis P. G., McGlashan M. L., *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 593 (1955).
35. Garner M. D. G., McCoubrey J. C., *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1524 (1959).
36. Prausnitz J. M., Carter W. B., *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **6**, 611 (1960).
37. Заалишвили Ш. Д., Колышко Л. Е., *ЖФХ*, **34**, 1223 (1960); **35**, 1291 (1961); **36**, 440 (1962); Заалишвили Ш. Д., Белоусова З. С., *ЖФХ*, **38**, 269 (1964).

38. Tripp T. B., Dunlap R. D., *J. Phys. Chem.*, **66**, 635 (1962).
39. Bottomley G. A., Reeves C. G., *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 1455 (1957); Whytlaw-Gray R., Bottomley G. A., *Nature*, **180**, 1252 (1957); Bottomley G. A., Coopes I. H., Nyberg G. L., Spurling T. H., *Austral. J. Chem.*, **18**, 1105 (1966); см. также Keyes F. G., *Int. J. Heat Mass Transfer*, **5**, 137 (1962).
40. Partington J. R., An Advanced Treatise on Physical Chemistry, Vol. I, Fundamental Principles. The Properties of Gases, Longmans, London, 1949, Chap. 7.
41. Cawood W., Patterson H. S., *J. Chem. Soc.*, **1932**, 2180; **1933**, 619.
42. Guye P. A., Batuecas T., *J. chim. phys.*, **20**, 308 (1923).
43. Jessen F. W., Lightfoot J. H., *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 870 (1936); **30**, 312 (1938).
44. Mason D. M., Eakin B. E., *J. Chem. Eng. Data*, **6**, 499 (1961).
45. Baxendale J. H., Enüstün B. V., *Phil. Trans.*, **A243**, 176 (1951).
46. Chang Y. C., Wang H. T., Huang T., *K'o-hsueh T'ung-pao*, № 5, 437 (1965).
47. Andon R. J. L., Cox J. D., Herington E. F. G., Martin J. F., *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 1074 (1957); Cox J. D., Andon R. J. L., *ibid.*, **54**, 1622 (1958); Cox J. D., *ibid.*, **56**, 959 (1960); **57**, 1674 (1961).
48. Allen P. W., Everett D. H., Penney M. F., *Proc. Roy. Soc.*, **A212**, 149 (1952).
49. Bottomley G. A., Spurling T. H., *Austral. J. Chem.*, **19**, 1331 (1966).
50. Cottrell T. L., Hamilton R. A., *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 156 (1956); Cottrell T. L., Hamilton R. A., Taubinger R. P., *ibid.*, **52**, 1310 (1956).
51. Cook D., *Canad. J. Chem.*, **35**, 268 (1957).
52. Keesom W. H., Kraak H. H., *Physica*, **2**, 37 (1935); Keesom W. H., Walstra W. K., *ibid.*, **7**, 985 (1940); **13**, 225 (1947).
52a. Keesom W. H., Helium, Elsevier, Amsterdam, 1942; русский перевод: Кеезом В., Гелий, ИЛ, 1949.
53. Beenakker J. J. M., Varekamp F. H., van Itterbeek A., *Physica*, **25**, 9 (1959).
54. Pool R. A. H., Saville G., Herrington T. M., Shields B. D. C., Staveley L. A. K., *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 1692 (1962).
55. Fender B. E. F., Halsey G. D., Jr., *J. Chem. Phys.*, **36**, 1881 (1962).
56. Constabaris G., Singleton J. H., Halsey G. D., Jr., *J. Phys. Chem.*, **63**, 1350 (1959); Sams J. R., Jr., Constabaris G., Halsey G. D., Jr., *ibid.*, **64**, 1689 (1960).
57. Kistemaker J., Keesom W. H., *Physica*, **12**, 227 (1946).
58. Cawood W., Patterson H. S., *Phil. Trans.*, **A236**, 77 (1937).
59. Casado F. L., Massie D. S., Whytlaw-Gray R., *Proc. Roy. Soc.*, **A207**, 483 (1951); **A214**, 466 (1952); Reeves C. G., Whytlaw-Gray R., *ibid.*, **A232**, 173 (1955); Bottomley G. A., Remmington T. A., Whytlaw-Gray R., *ibid.*, **A246**, 514 (1958); Bottomley G. A., Remmington T. A., *J. Chem. Soc.*, **1958**, 3800.
60. Johnson E. W., Nash L. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 547 (1950); Lundin R. E., Harris F. E., Nash L. K., *ibid.*, **74**, 743, 4654 (1952); Dunlap R. D., Murphy C. J., Jr., Bedford R. G., *ibid.*, **80**, 83 (1958) и указанные в этих работах ссылки.
61. Thomaes G., van Steenwinkel R., *Rev. Sci. Instr.*, **31**, 825 (1960); *Nature*, **187**, 229 (1960); **193**, 160 (1962); *Mol. Phys.*, **5**, 301, 307 (1962).
62. Long E. A., Gulbransen E. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 203 (1936).
62a. Long E. A., Brown O. L. I., *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1922 (1937).
63. Varekamp F. H., Beenakker J. J. M., *Physica*, **25**, 889 (1959); Beenakker J. J. M., Varekamp F. H., Knaap H. F. P., *ibid.*, **26**,

43 (1960); Knaap H. F. P., Knoester M., Knobler C. M., Beenakker J. J. M., *ibid.*, **28**, 21 (1962).
64. Addingley C. G., Whitlaw-Gray R., *Trans. Faraday Soc.*, **24**, 378 (1928).
65. Bottomley G. A., Massie D. S., Whytlaw-Gray R., *Proc. Roy. Soc.*, **A200**, 201 (1950); Bottomley G. A., Reeves C. G., Whytlaw-Gray R., *ibid.*, **A246**, 504 (1958); Bottomley G. A., Reeves C. G., Seiflow G. H. F., *Nature*, **182**, 596 (1958); Bottomley G. A., Reeves C. G., *J. Chem. Soc.*, **1958**, 3794; Bottomley G. A., Coopes I. H., *ibid.*, **1961**, 2247; *Austral. J. Chem.*, **15**, 190 (1962); Bottomley G. A., Spurling T. H., *Nature*, **195**, 900 (1962); *Austral. J. Chem.*, **16**, 1 (1963).
66. Kappallo W., Lund N., Schäfer K., *Z. phys. Chem.*, **37**, 196 (1963).
67. Hamann S. D., Pearse J. F., *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 101 (1952); Hamann S. D., McManamey W. J., *ibid.*, **49**, 149 (1953); Hamann S. D., McManamey W. J., Pearse J. F., *ibid.*, **49**, 351 (1953); Hamann S. D., Lambert J. A., Thomas R. B., *Austral. J. Chem.*, **8**, 149 (1955); David H. G., Hamann S. D., Thomas R. B., *ibid.*, **12**, 309 (1959).
68. Brooks G. L., Raw C. J. G., *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 972 (1958).
69. Pérez Masiá A., Díaz Peña M., *An. Fís. Quím.*, **54**, 661 (1958); Pérez Masiá A., Díaz Peña M., Burriel Lluna J. A., *ibid.*, **60**, 229 (1964).
70. McGlashan M. L., Potter D. J. B., *Proc. Roy. Soc.*, **A267**, 478 (1962); McGlashan M. L., Wormald C. J., *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 646 (1964).
71. Bottomley G. A., *Austral. J. Chem.*, **13**, 311 (1960); Bottomley G. A., Spurling T. H., *ibid.*, **17**, 501 (1964); *J. Phys. Chem.*, **68**, 2029 (1964).
72. Scott R. L., Dunlap R. D., *J. Phys. Chem.*, **66**, 639 (1962).
73. Bridgman P. W. [9], Chap. 5.
74. Benedict M., *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 2224 (1937).
75. Вилевих А. В., Верещагин Л. Ф., Калашников Я. А., *Приборы и техника эксперимента*, **1961**, 146.
76. Mangold K., Franck E. U., *Z. Elektrochem.*, **66**, 260 (1962); Franck E. U., Brose M., Mangold K., Progress in International Research on Thermodynamic and Transport Properties, Academic Press, New York, ed. J. F. Masi and D. H. Tsai, 1962, p. 159—165.
77. Thomas W., Progress in International Research on Thermodynamic and Transport Properties, ed. J. F. Masi and D. H. Tsai, Academic Press, New York, 1962, p. 166—171.
78. Mears W. H., Rosenthal E., Sinka J. V., *J. Chem. Eng. Data*, **11**, 338 (1966); Brown J. A., *ibid.*, **8**, 106 (1963); Hou Y. C., Martin J. J., *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **5**, 125 (1959); Mears W. H., Stahl R. F., Orfeo S. R., Spair R. C., *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 1449 (1955); Albright L. F., Martin J. J., *ibid.*, **44**, 188 (1952); Benning A. F., McHarness R. C., *ibid.*, **31**, 912 (1939); Buffington R. M., Gilkey W. K., *ibid.*, **23**, 254 (1931).
79. Stone J. P., Ewing C. T., Spann J. R., Steinkuller E. W., Williams D. D., Miller R. R., *J. Chem. Eng. Data*, **11**, 309 (1966).
80. Holborn L., *Ann. Phys., Lpz.*, **63**, 674 (1920); Holborn L., Otto J., *Z. Phys.*, **10**, 367 (1922); **23**, 77 (1924); **30**, 320 (1924); **33**, 1 (1925); **38**, 359 (1926); Otto J., *Instrumentenk.*, **48**, 257 (1928); Handbuch der Experimentalphysik, Bd. 8, Teil 2, Leipzig, 1929.
81. Bartlett E. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 687, 1955 (1927).
82. Bartlett E. P., Cupples H. L., Tremearne T. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 1275 (1928); Bartlett E. P., Hetherington H. C., Kvalnes H. M., Tremearne T. H., *ibid.*, **52**, 1363, 1374 (1930); Kvalnes H. M., Gaddy V. L., *ibid.*, **53**, 394 (1931); Wiebe R., Gaddy V. L., Heins C., *ibid.*, **53**, 1721 (1931); Wiebe R., Gaddy V. L., *ibid.*, **60**, 2300 (1938).

83. Scott G. A., *Proc. Roy. Soc.*, **A125**, 330 (1929); Townend D. T. A., Bhatt L. A., *ibid.*, **A134**, 502 (1931).
84. Buchmann E., *Z. phys. Chem.*, **A163**, 461 (1933).
85. David H. G., Hamann S. D., Pearse J. F., *J. Chem. Phys.*, **20**, 969 (1952); David H. G., Hamann S. D., *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 711 (1953).
86. Кричевский И. Р., Марков В. П., *Acta phys.-chim. URSS*, **12**, 59 (1940); Кричевский И. Р., Левченко Г. Т., *Acta phys.-chim. URSS*, **14**, 271 (1941).
87. Haney R. E. D., Bliss H., *Ind. Eng. Chem.*, **36**, 985 (1944).
88. Bennett C. O., Dodge B. F., *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 180 (1952); Abraham W. H., Bennett C. O., *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **6**, 257 (1960).
89. Schlinger W. G., Sage B. H., *Ind. Eng. Chem.*, **42**, 2158 (1950); Golding B. H., Sage B. H., *ibid.*, **43**, 160 (1951); Selleck F. T., Reamer H. H., Sage B. H., *ibid.*, **45**, 814 (1953).
90. Michels A., Wassenaar T., Zwietering Th. N., *Physica*, **18**, 67 (1952); Michels A., Wassenaar T., Levelt J. M., de Graaff W., *Appl. Sci. Res.*, **A4**, 381 (1954); Michels A., Levelt J. M., de Graaff W., *Physica*, **24**, 659 (1958); Michels A., de Graaff W., Wassenaar T., Levelt J. M. H., Louwerse P., *ibid.*, **25**, 25 (1959).
91. Bean H. S., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **4**, 645 (1930).
92. Solbrig C. H., Ellington R. T., *Chem. Eng. Progr. Symp. Ser.*, **59**, № 44, 127 (1963).
93. Johnston H. L., White D., *Trans. ASME*, **72**, 785 (1950); White D., Rubin T., Camky P., Johnston H., *J. Phys. Chem.*, **64**, 1607 (1960).
94. Kamerlingh Onnes H., Braak C., *Comm. Phys. Lab. Leiden*, **78a** (1906).
95. Kay W., *Ind Eng. Chem.*, **28**, 1014 (1936); **32**, 358 (1940); **40**, 1459 (1948).
96. Gornowski E. J., Amick E. H., Hixon A. N., *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 1348 (1947).
97. Briner E., Biedermann H., Rothen A., *J. chim. phys.*, **23**, 157 (1926).
98. Masson I., Dolley L. G. F., *Proc. Roy. Soc.*, **A103**, 524 (1923); Gibby C. W., Tanner C. C., Masson I., *ibid.*, **A122**, 283 (1928); Tanner C. C., Masson I., *ibid.*, **A126**, 268 (1930).
99. Vaughan W. E., Graves N. R., *Ind. Eng. Chem.*, **32**, 1252 (1940); Vaughan W. E., Collins F. C., *ibid.*, **34**, 885 (1942).
100. Cook D., *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 716 (1953).
101. Clegg H. P., Rowlinson J. S., Sutton J. R., *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1327 (1955); Clegg H. P., Rowlinson J. S., *ibid.*, **51**, 1333 (1955).
102. Connolly J. F., Kandalic G. A., *Phys. Fluids*, **3**, 463 (1960); Connolly J. F., *ibid.*, **4**, 1494 (1961); *J. Phys. Chem.*, **66**, 1082 (1962); *Phys. Fluids*, **7**, 1023 (1964).
103. Verschoyle T. T. H., *Proc. Roy. Soc.*, **A111**, 552 (1926); Freeth F. A., Verschoyle T. T. H., *ibid.*, **A130**, 453 (1931).
104. Walters C. J., Smith J. M., *Chem. Eng. Progr.*, **48**, 337 (1952); Petty L. B., Smith J. M., *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 1258 (1955).
105. Keyes F. G., Felsing W. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **41**, 589 (1919); Keyes F. G., Smith L. B., Joubert D. B., *J. Math. Phys. MIT*, **1**, 191 (1922); Keyes F. G., Burks H. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 1403 (1927); **50**, 1100 (1928); Keyes F. G., *Proc. Am. Acad. Arts Sci.*, **68**, 504 (1933).
106. Beattie J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **46**, 342 (1924); Beattie J. A., Lawrence C. K., *ibid.*, **52**, 6 (1930); Beattie J. A., *Proc. Am. Acad. Arts Sci.*, **69**, 389 (1934); в этой серии опубликовано более 20 других работ.

107. Sage B. H., Schaafsma J. G., Lacey W. N., *Ind. Eng. Chem.*, **26**, 1218 (1934); это первая из серии статей, посвященных конструкции этого прибора.
108. Douslin D. R., Moore R. T., Dawson J. P., Waddington G., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2031 (1958); Douslin D. R., Moore R. T., Waddington G., *J. Phys. Chem.*, **63**, 1959 (1959); Douslin D. R., Harrison R. H., Moore R. T., McCullough J. P., *J. Chem. Phys.*, **35**, 1357 (1961); *J. Chem. Eng. Data*, **9**, 358 (1964).
109. Smith L. B., Taylor R. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 2107 (1923); **48**, 3122 (1926).
110. Kelso E. A., Felsing W. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 3132 (1940); *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 161 (1942); Felsing W. A., Watson G. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 1822 (1942); **65**, 1889 (1943); Day H. O., Felsing W. A., *ibid.*, **74**, 1951 (1952).
111. Evans R. B., III, Watson G. M., *Ind. Eng. Chem., Chem. Eng. Data Series*, **1**, 67 (1956).
112. Cherney B. J., Marchman H., York R., Jr., *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2653 (1949); Marchman H., Prengle H. W., Jr., Motard R. L., *ibid.*, **41**, 2658 (1949).
113. Li K., Canjar L. N., *Chem. Eng. Progr., Symp. Series*, **49**, № 7, 147 (1953); Griskey R. G., Canjar L. N., *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **5**, 29 (1959).
114. Kang T. L., Hirth L. J., Kobe K. A., McKetta J. J., *J. Chem. Eng. Data*, **6**, 220 (1961); Couch E. J., Kobe K. A., *ibid.*, **6**, 229 (1961); Vobra S. P., Kang T. L., Kobe K. A., McKetta J. J., *ibid.*, **7**, 150 (1962).
115. Hsu C. C., McKetta J. J., *J. Chem. Eng. Data*, **9**, 45 (1964).
116. Kohnstamm Ph., Walstra K. W., *Proc. Acad. Sci. Amst.*, **16**, 754, 822 (1913/1914).
117. Michels A., Gibson R. O., *Ann. Phys., Lpz.*, **87**, 850 (1928); Otto J., Michels A., Wouters H., *Phys. Z.*, **35**, 97 (1934); Michels A., Wouters H., de Boer J., *Physica*, **1**, 587 (1934); Michels A., Michels C., Wouters H., *Proc. Roy. Soc.*, **A153**, 214 (1935); Michels A., Wouters H., *Physica*, **8**, 923 (1941).
118. Лашаков Л. М., *Acta phys.-chim. URSS*, **11**, 107 (1939).
118а. Казарновский Я. С., *Acta phys.-chim. URSS*, **12**, 513 (1940).
119. Hagenbach W. P., Comings E. W., *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 606 (1953).
119а. Schamp H. W., Jr., Mason E. A., Richardson A. C. B., Altman A., *Phys. Fluids*, **1**, 329 (1958); Schamp H. W., Jr., Mason E. A., Su K., *ibid.*, **5**, 769 (1962).
120. Lialine L., Hestermans P., Deffet L., Proceedings of the Joint Conference on Thermodynamic and Transport Properties of Fluids, London, Inst. Mech. Eng., 1958, p. 43—47.
121. Burnett E. S., *J. Appl. Mech.*, **A3**, 136 (1936).
122. Schneider W. G., *Canad. J. Res.*, **B27**, 339 (1949); Yntema J. L., Schneider W. G., *J. Chem. Phys.*, **18**, 641 (1950).
122а. Schneider W. G., Duffie J. A. H., *J. Chem. Phys.*, **17**, 751 (1949); MacCormack K. E., Schneider W. G., *ibid.*, **18**, 1269 (1950); **19**, 845 (1951); Whalley E., Lupien Y., Schneider W. G., *Canad. J. Chem.*, **31**, 722 (1953); Whalley E., Schneider W. G., *Trans. ASME*, **76**, 1001 (1954); Nicholson G. A., Schneider W. G., *Canad. J. Chem.*, **33**, 589 (1955); Whalley E., Lupien Y., Schneider W. G., *ibid.*, **33**, 633 (1955).
123. Silberberg I. H., Kobe K. A., McKetta J. J., *J. Chem. Eng. Data*, **4**, 314 (1959).
124. Hoover A. E., Canfield F. B., Kobayashi R., Leland T. W., Jr., *J. Chem. Eng. Data*, **9**, 568 (1964).

124а. Silberberg I. H., Lin D. C. K., McKetta J. J., *J. Chem. Eng. Data*, **12**, 226 (1967).
125. Watson G. M., Stevens A. B., Evans R. B., III, Hodges D., Jr., *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 362 (1954).
126. Pfefferle W. C., Jr., Goff J. A., Miller J. G., *J. Chem. Phys.*, **23**, 509 (1955); Harper R. C., Jr., Miller J. G., *ibid.*, **27**, 36 (1957); Kramer G. M., Miller J. G., *J. Phys. Chem.*, **61**, 785 (1957); Witonsky R. J., Miller J. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 282 (1963).
127. Stroud L., Miller J. E., Brandt L. W., *J. Chem. Eng. Data*, **5**, 51 (1960).
128. Mueller W. H., Leland T. W., Jr., Kobayashi R., *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **7**, 267 (1961); Canfield F. B., Leland T. W., Kobayashi R., *Adv. Cryogenic Eng.*, **8**, 146 (1963); Hoover A. E., Leland T. W., Jr., Kobayashi R., *J. Chem. Phys.*, **45**, 399 (1966).
129. Heichelheim H. R., Kobe K. A., Silberberg I. H., McKetta J. J., *J. Chem. Eng. Data*, **7**, 507 (1962); Heichelheim H. R., McKetta J. J., *Chem. Eng. Progr., Symp. Series*, **59**, № 44, 23 (1963).
130. Crain R. W., Jr., Sonntag R. E., *Adv. Cryogenic Eng.*, **11**, 379 (1966); Sullivan J. A., Sonntag R. E., *Cryogenics*, **7**, 13 (1967).
131. Ku P. S., Dodge B. F., *J. Chem. Eng. Data*, **12**, 158 (1967); Sass A., Dodge B. F., Bretton R. H., *ibid.*, **12**, 168 (1967).
132. Suh K. W., Storvick T. S., *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **13**, 231 (1967).
133. Butcher E. G., Dadson R. S., *Proc. Roy. Soc.*, **A277**, 448 (1964).
134. Weir R. D., Wynn Jones I., Rowlinson J. S., Saville G., *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 1320 (1967).
135. Michels A., Abels J. C., ten Seldam C. A., de Graaff W., *Physica*, **26**, 381 (1960).
135а. Hall K. R., Canfield F. B., *Physica*, **33**, 481 (1967).
136. Greenlief C. M., Constabaris G., *J. Chem. Phys.*, **44**, 4649 (1966).
137. Ashton H. M., Guggenheim E. A., *Proc. Phys. Soc. Lond.*, **B69**, 693 (1956); Ashton H. M., Halberstadt E. S., *Proc. Roy. Soc.*, **A245**, 373 (1958).
138. Orcutt R. H., Cole R. H., *Physica*, **31**, 1779 (1965).
139. Lipsicas M., Bloom M., Muller B., *J chem. Phys.*, **34**, 1813 (1961).
139а. Opfer J. E., Luszczynski K., Norberg R. E., *Phys. Rev.*, **140**, A100 (1965).
140. Baker H. D., *Phys. Rev.*, **64**, 302 (1943).
141. Kester F. E., *Phys. Rev.*, **21**, 260 (1905).
141а. Hoxton L. G., *Phys. Rev.*, **13**, 438 (1919).
141б. Johnston H. L., White D., *Trans. ASME*, **70**, 651 (1948).
141в. Potter J. H., Progress in International Research on Thermodynamic and Transport Properties, ed. J. F. Masi and D. H. Tsai, Academic Press, New York, 1962, p. 83—87.
142. Olszewski K., *Phil. Mag.*, **13**, 722 (1907).
143. Bradley W. P., Hale C. F., *Phys. Rev.*, **29**, 258 (1909).
144. Dalton J. P., *Comm. Phys. Lab. Leiden*, **109c** (1909).
145. Johnston H. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 2362 (1946).
146. Johnston H. L., Bezman I. I., Hood C. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 2367 (1946); Johnston H. L., Swanson C. A., Wirth H. E., *ibid.*, **68**, 2373 (1946).
147. Зельманов И. Л., *Физ. журн.*, **3**, 43 (1940).
148. Koeppe W., *Kältetechnik*, **8**, 275 (1956); **11**, 363 (1959); *Physica, Suppl.*, **24**, S167 (1958).
149. Stockett A. L., Wenzel L. A., *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **10**, 557 (1964).
150. Patee E. C., Brown G. G., *Ind. Eng. Chem.*, **26**, 511 (1934); Lindsay J. D., Brown G. G., *ibid.*, **27**, 817 (1935); Ullock D. S., Gaffert G. A., Konz P. R., Brown G. G., *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, **32**, 73 (1936).

151. King R. C., Potter J. H., *J. Eng. Ind.*, **84**, 180 (1962); Potter J. H., Levy M. J., Progress in International Research on Thermodynamic and Transport Properties, ed. J. F. Masi and D. H. Tsai, Academic Press, New York, 1962, p. 147—152.
152. Burnett E. S., Roebuck J. R., *Phys. Rev.*, **30**, 529 (1910); Roebuck J. R., *ibid.*, **30**, 129 (1910); Burnett E. S., *ibid.*, **22**, 590 (1923).
153. Roebuck J. R., Osterberg H., *Phys. Rev.*, **43**, 60 (1933); **46**, 785 (1934); **48**, 450 (1935); *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 341 (1938); *J. Chem. Phys.*, **8**, 627 (1940); Roebuck J. R., Murrell T. A., *Phys. Rev.*, **55**, 240 (1939); Roebuck J. R., Murrell T. A., Miller E. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 400 (1942).
154. Sage B. H., Kennedy E. R., Lacey W. N., *Ind. Eng. Chem.*, **28**, 601 (1936); Kennedy E. R., Sage B. H., Lacey W. N., *ibid.*, **28**, 718 (1936); Sage B. H., Webster D. C., Lacey W. N., *ibid.*, **29**, 658 (1937); Budenholzer R. A., Sage B. H., Lacey W. N., *ibid.*, **31**, 369, 1288 (1939); **32**, 384 (1940); Budenholzer R. A., Botkin D. F., Sage B. H., Lacey W. N., *ibid.*, **34**, 878 (1942); Sage B. H., Botkin D. F., Lacey W. N., *Trans. Am. Inst. Min. (Metall.) Eng.*, **151**, 216 (1943); Reamer H. H., Richter G. N., DeWitt W. M., Sage B. H., *Trans. ASME*, **80**, 1004 (1958).
155. Schmidtke R. A., *J. Wash. Acad. Sci.*, **46**, 137 (1956).
156. Keyes F. G., Collins S. C., *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.*, **18**, 328 (1932); Collins S. C., Keyes F. G., *J. Phys. Chem.*, **43**, 5 (1939).
157. Eucken A., Clusius K., Berger W., *Z. tech. Phys.*, **13**, 267 (1932); Eucken A., Berger W., *ibid.*, **15**, 369 (1934).
158. Гусак И. М., *Phys. Z. Sowjet.*, **11**, 60 (1937).
158а. Ишкин И. П., Каганер М. Г. *ЖТФ*, **26**, 2329 (1956); Ишкин И. П., Роговая И. А., *ЖФХ*, **31**, 410 (1957).
159. Andersen J. R., *Trans. ASME*, **72**, 759 (1950).
160. Charnley A., Isles G. L., Townley J. R., *Proc. Roy. Soc.*, **A218**, 133 (1953); Charnley A., Rowlinson J. S., Sutton J. R., Townley J. R., *ibid.*, **A230**, 354 (1955).
161. Slawsky Z. I., Michels A., Jacobs S. J., *Physica*, **20**, 210, 223, 1157 (1954).
162. Seigel A. E., Thesis, Univ. of Amsterdam, 1952.
163. Slawsky Z. I., Seigel A. E., Ho L. T., Kopp H. J., Vanderslice J. T., *Rev. Sci. Instr.*, **30**, 679 (1959).
164. Ho L. T., Vanderslice J. T., Fallon R. J., Seigel A. E., Slawsky Z. I., *Phys. Fluids*, **4**, 947 (1961).
165. Ryabinin Yu. N., Gases at High Densities and Temperatures, Pergamon, London, 1961.
166. Alder B. J., van Thiel M., *Phys. Letters*, **7**, 317 (1963); van Tiel M., Alder B. J., *J. Chem. Phys.*, **44**, 1056 (1966).
167. van Itterbeek A., Forrez G., *Physica*, **20**, 767 (1954); van Itterbeek A., Lambert H., Forrez G., *Appl. Sci. Res.*, **A6**, 15 (1956/1957); van Itterbeek A., de Rop W., *ibid.*, **A6**, 21 (1956/1957); van Itterbeek A., de Rop W., Forrez G., *ibid.*, **A6**, 421 (1956/1957); van Itterbeek A. et al., *Physica*, **25**, 640 (1959).
168. Lestz S. S., *J. Chem. Phys.*, **38**, 2830 (1963); Lestz S. S., Grove R. N., *ibid.*, **43**, 883 (1965).
169. Cottrell T. L., Macfarlane I. M., Read A. W., *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 1632 (1965).
170. Grimsrud D. T., Werntz J. H., Jr., *Phys. Rev.*, **157**, 181 (1967).
171. Goling G. E., *Ind. Eng. Chem., Fundamentals*, **6**, 147 (1967).
172. Curtiss C. F., Hirschfelder J. O., *J. Chem. Phys.*, **10**, 491 (1942).
173. Dana L., Burdick J., Jenkins A., *J. Am. Chem. Soc.*, **49**, 2801 (1927).

174. Weltner W., Jr., Pitzer K. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2606 (1951).
175. Waddington G., Todd S. S., Huffman H. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 22 (1947); Scott D. W., Waddington G., Smith J. C., Huffman H. M., *J. Chem. Phys.*, **15**, 565 (1947).
176. Aston J. G., Fink H. L., Bestul A. B., Pace E. L., Szasz G. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 52 (1946).
177. Tompa H., *J. Chem. Phys.*, **16**, 292 (1948).
178. Allen P. W., Everett D. H., Penney M. F., *Proc. Roy. Soc.*, **A212**, 149 (1952).
179. Busey R. H., Giauque W. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 806 (1953).
180. Pennington R. E., Kobe K. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 300 (1957).
181. Mathews J. F., McKetta J. J., *J. Phys. Chem.*, **65**, 758 (1961); Nickerson J. K., Kobe K. A., McKetta J. J., *ibid.*, **65**, 1037 (1961).
182. Bottomley G. A., Coopes I. H., *Austral. J. Chem.*, **15**, 190 (1962).
182a. Bottomley G. A., Spurling T. H., *J. Phys. Chem.*, **68**, 2029 (1964).
183. Varekamp F. H., Beenakker J. J. M., *Physica, Suppl.*, **24**, S167 (1958); Knobler C. M., Beenakker J. J. M., Knaap H. F. P., *Physica*, **25**, 909 (1959); Knaap H. F. P., Knoester M., Varekamp F. H., Beenakker J. J. M., *ibid.*, **26**, 633 (1960).
184. Din F., Burn I., *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 1351 (1965).
185. Edwards A. E., Roseveare W. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 2816 (1942).
186. Gorski R. A., Miller J. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 550 (1953).
187. Lunbeck R. J., Boerboom A. J. H., *Physica*, **17**, 76 (1951); Michels A., Boerboom A. J. H., *Bull. soc. chim. Belg.*, **62**, 119 (1953).
188. Beenakker J. J. M., van Eijnsbergen B., Knoester M., Taconis K. W., Zandbergen P., Advances in Thermophysical Properties at Extreme Temperatures and Pressures, ed. S. Gratch, Am. Soc. Mech. Eng., New York, 1965, p. 114—121; Zandbergen P., Beenakker J. J. M., *Physica*, **33**, 343 (1967).
189. Rowlinson J. S., Richardson M. J., *Adv. Chem. Phys.*, **2**, 85 (1959).
190. Goff J. A., Gratch S., *Am. Soc. Heating Ventilating Eng. J.*, **17**, 334 (1945).
191. Connolly J. F., *Phys. Fluids*, **4**, 1494 (1961); **7**, 1023 (1964).
192. Jepson W. B., Rowlinson J. S., *J. Chem. Phys.*, **23**, 1599 (1955).
193. Pollitzer F., Strebel E., *Z. phys. Chem.*, **110**, 768 (1924).
194. Eucken A., Bresler F., *Z. phys. Chem.*, **134**, 230 (1928).
195. Robin S., Vodar B., *Disc. Faraday Soc.*, **15**, 233 (1953).
196. Ewald A. H., Jepson W. B., Rowlinson J. S., *Disc. Faraday Soc.*, **15**, 238 (1953); Ewald A. H., *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 1401 (1953); **51**, 347 (1955); Jepson W. B., Richardson M. J., Rowlinson J. S., *ibid.*, **53**, 1586 (1957); Richardson M. J., Rowlinson J. S., *ibid.*, **55**, 1333 (1959); Stubley D., Rowlinson J. S., *ibid.*, **57**, 1275 (1961).
197. Reuss J., Beenakker J. J. M., *Physica*, **22**, 869 (1956).
198. Prausnitz J. M., Benson P. R., *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **5**, 161 (1959).
199. King A. D., Jr., Robertson W. W., *J. Chem. Phys.*, **37**, 1453 (1962); Najour G. C., King A. D., Jr., *ibid.*, **45**, 1915 (1966).
200. Everett D. H., Stoddart C. T. H., *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 746 (1961).
201. Desty D. H., Goldup A., Luckhurst G. R., Swanton W. T., Gas Chromatography, ed. M. van Swaay, Butterworth, London, 1962, p. 67—81.
202. Cruickshank A. J. B., Windsor M. L., Young C. L., *Proc. Roy. Soc.*, **A295**, 259, 271 (1966).
203. Everett D. H., *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 1637 (1965).
204. Тимошенко Н. И., Холодов Е. П., Ямнов А. Л., *ЖФХ*, **45**, № 10, 2686 (1971); **45**, № 11 (1971); *Теплоэнергетика*, № 3, № 4 (1972).

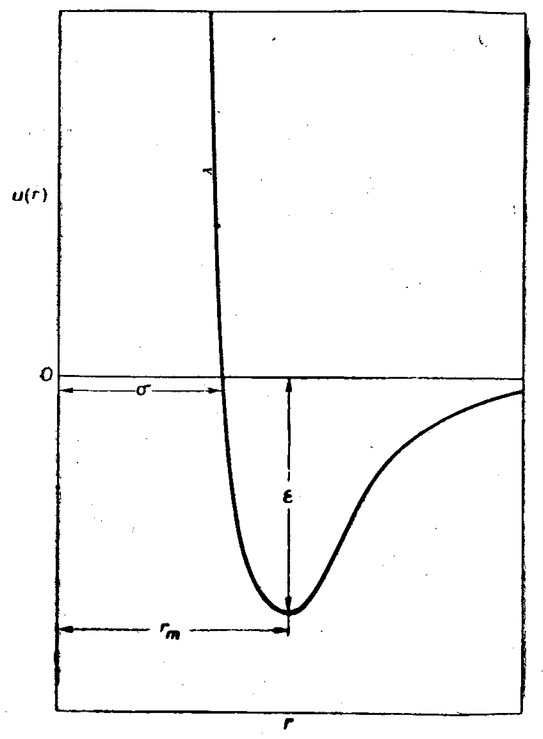
ГЛАВА 4

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИЛЫ И ВИРИАЛЬНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ

4.1. ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

В этой главе детально рассмотрена проблема получения информации о межмолекулярных силах из экспериментальных данных по вириальным коэффициентам (и коэффициенту Джоуля—Томсона). На основании самых общих наблюдений в отношении межмолекулярных сил можно сделать несколько качественных замечаний. Во-первых, тот факт, что газы конденсируются в жидкости, позволяет сделать предположение о существовании сил притяжения между молекулами на больших расстояниях. Во-вторых, очень сильное сопротивление жидкостей сжатию свидетельствует о том, что на небольших расстояниях действуют силы отталкивания, резко изменяющиеся с расстоянием. При условии парной аддитивности сил можно ожидать, что потенциальная энергия взаимодействия между двумя молекулами изменяется таким образом, как показано на фиг. 4.1. [Эта потенциальная энергия может зависеть также от ориентации, если молекулы не являются сферически симметричными, а в некоторых случаях иметь отклонения (на фиг. 4.1 не показаны), которые несущественны для общего рассмотрения.] Квантовая механика дает обширную информацию о форме кривой потенциальной энергии, однако точные расчеты на основании этой информации не всегда возможны. Не рассматривая эту дополнительную информацию, поставим перед собой следующий вопрос: возможно ли в принципе однозначное определение межмолекулярной потенциальной энергии, если известна зависимость второго вириального коэффициента от температуры? Этот вопрос был рассмотрен Келлером и Зумино [1] (см. также работу Фриша и Хелфанда [2]), которые нашли, что только положительная ветвь $u(r)$ определяется однозначно [2а], а отрицательная часть (потенциальная яма) может быть известна лишь частично, т. е. определяется ширина ямы как функция ее глубины. Таким образом, потенциальная яма на фиг. 4.1 может быть произвольно смещена вдоль оси r без изменения $B(T)$, если ее ширина не изменяется при смещении. Поэтому для температур, при которых положительная ветвь $u(r)$ не дает большого вклада в $B(T)$, значения $B(T)$ будут определяться почти одинаково хорошо

всеми потенциалами, имеющими подобную зависимость между шириной и глубиной потенциальной ямы. Этим объясняется тот эмпирический факт [3], что вторые вириальные коэффициенты Ne, Ar, Kr, N_2 и CO_2 можно достаточно хорошо описать с помощью потенциалов, имеющих совершенно различную форму, но равные площади потенциальной ямы $\int_\sigma^\infty u(r)\,dr$.



Фиг. 4.1. Потенциальная энергия взаимодействия двух молекул.

Фриш и Хелфанд [2] рассмотрели далее вопрос о том, как $u(r)$ определяется из $B(T)$, и показали, что $B(T)$ в лучшем случае может иметь один максимум и не иметь минимумов (см. фиг. 1.2). Необходимым и достаточным условием существования максимума, если $u(r)<0$ для некоторого значения r, является

$$\int_a^\infty u(r)\,r^2\,dr > 0, \tag{4.1}$$

где a — радиус любой жесткой сферы [т. е. $u=\infty$ при $r<a$]. Для потенциала, зависящего от углов между двумя жесткими линейными ротаторами, условие [см. уравнение (2.90)] будет следующим:

$$\int_a^\infty r_{12}^2\,dr_{12}\int_0^\pi \sin\theta_1\,d\theta_1\int_0^\pi \sin\theta_2\,d\theta_2\int_0^{2\pi} u\,d(\phi_2-\phi_1)>0. \quad (4.2)$$

С учетом этих условий можно показать, что определенные типы потенциалов с очень крутой положительной ветвью не дают максимума в $B(T)$ и поэтому не являются подходящей моделью для газов, которые в действительности обнаруживают такой максимум (He и, возможно, H_2 и Ne). Аналогичные теоремы, вероятно, можно доказать также для третьего и четвертого вириальных коэффициентов, однако этот вопрос до сих пор никем еще не рассматривался. Из фиг. 1.2 следует, что $C(T)$ может иметь один максимум и один минимум, а $D(T)$ — два максимума и один минимум.

Из изложенного выше ясно, что в принципе $u(r)$ нельзя однозначно определить из $B(T)$ и необходимо с самого начала ввести некоторую дополнительную информацию о величине $u(r)$. Если даже этот вывод в принципе неверен, он должен оказаться справедливым на практике, так как для прямого определения $u(r)$ из $B(T)$ требуется осуществить обратное преобразование Лапласа [1, 2]. Для этого необходимо знать не только $B(T)$, но и все производные от $B(T)$ по температуре [4][1]. Все это гораздо больше того, что может быть получено из эксперимента. Таким образом, даже в самом благоприятном случае сферически симметричных молекул определить $u(r)$ из данных по второму вириальному коэффициенту без дополнительной информации практически не представляется возможным [5]. Для вириальных коэффициентов более высокого порядка возникают дополнительные трудности из-за недостаточной точности их экспериментального определения и проблемы парной неаддитивности межмолекулярных сил (см. разд. 2.5).

4.2. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДЕЛЕЙ

Поскольку непосредственное определение межмолекулярных сил из данных по вириальным коэффициентам оказывается невозможным, рассмотрим косвенный метод их определения. Согласно этому методу, на основе модельных представлений о взаимодействии между частицами задается аналитическое выражение для межмолекулярных сил или потенциальной энергии системы, которое содержит подлежащие определению неизвестные постоянные. Полученные в результате интегрирования температурные зависимости вириальных коэффициентов задаются либо в табличной, либо в аналитической форме и содержат константы модельного потенциала. Значения модельных постоянных определяются путем сравнения расчетных и экспериментальных значений вириальных коэффициентов.

[1] В этой работе подробно обсуждается аналогичная проблема определения уровней энергии на основании термодинамических данных.

Такой метод определения вириальных коэффициентов не является чем-то необычным. Аналогичные методы, широко используемые в физике и химии, охватывают почти все проблемы — от структуры ядра до механических свойств высокомолекулярных полимеров. Действительно, основной задачей науки является создание самых различных моделей, которые в той или иной мере отражают реальную действительность, начиная от довольно грубых механических устройств и кончая абстрактными математическими системами.

После того, как выбрана модель и определены ее постоянные из экспериментальных данных, возникает вопрос о том, насколько хороши эти результаты. В какой степени модель соответствует действительным силам, действующим между молекулами? Очевидно, что модель должна воспроизводить с достаточной точностью экспериментальные данные, используемые для определения ее параметров, ибо в противном случае она окажется явно неудовлетворительной. Этот критерий позволяет исключить из рассмотрения несколько моделей. Например, из уравнения (2.72) ясно, что модель с $u(r)$, которая положительна, никогда не может дать отрицательных значений $B(T)$. Однако этот критерий не дает больших преимуществ, так как существует большое число моделей, значительно отличающихся друг от друга, но воспроизводящих выбранные экспериментальные данные. По-видимому, на поставленные вопросы нельзя будет ответить до тех пор, пока «действительные» силы не будут определены независимо; правда, в этом случае отпадает необходимость анализа вириальных коэффициентов. Тем не менее существуют два общих критерия, которые используются для оценки «реальности» модели. Во-первых, модель не должна противоречить полученным теоретическим данным о межмолекулярных силах и должна как можно больше соответствовать теории, например иметь правильные асимптотические формы. Во-вторых, модель должна быть способна в соответствии с экспериментом предсказывать свойства, не использованные при определении ее параметров. Оба эти критерия важны, однако первый является более существенным, так как без теоретического обоснования число возможных моделей становится слишком большим.

Краткий обзор[1] работ по этим вопросам был сделан Маргенау [6], который провел интересную параллель с развитием теории ядерных сил. Действительно, широкие исследования, касающиеся вириальных коэффициентов, были невозможны до создания фундаментальной теории межмолекулярных сил. Однако и в этом случае при выборе модели силового взаимодействия встречаются определенные трудности, обусловленные исключительной сложностью расчетов для некоторых типов теоретически обоснованных потенциалов. Компромиссом является упрощение модели для соответствующего облегчения расчетов, но при этом особенно важным становится испытание модели с целью установления возможности предсказывать другие свойства. В конце концов, если модель не обладает такими свойствами, то она представляет лишь неоправданно сложный метод интерполяции.

Если параметры модельного потенциала определяются из второго вириального коэффициента, то для контроля его применимости обычно используются следующие свойства:

1) второй вириальный коэффициент в другом интервале температур;

2) третий вириальный коэффициент;

3) коэффициент Джоуля—Томсона (обычно это не является независимой проверкой; см. разд. 2.10);

4) коэффициенты переноса разреженных газов (коэффициенты вязкости, теплопроводности, диффузии и термодиффузии);

5) свойства кристаллов (например, параметры кристаллической решетки, теплота возгонки, механические характеристики);

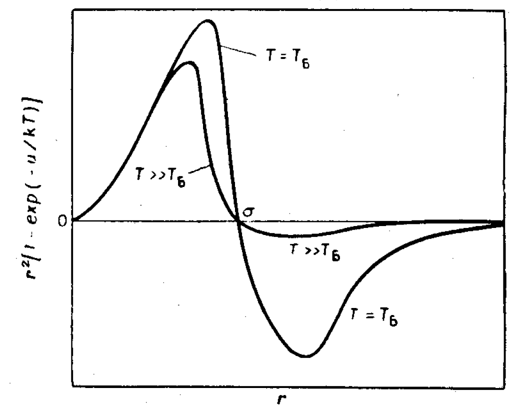
6) сечения рассеяния, полученные из экспериментов по молекулярным пучкам.

Иногда становится возможным прямое сравнение модели и квантовомеханических расчетов межмолекулярных сил. Точность таких расчетов в настоящее время вполне удовлетворительна лишь для самых простых систем, однако интенсивное развитие быстродействующих ЭВМ и их применение для решения задач межмолекулярной квантовой механики со временем могут значительно улучшить положение.

Существуют две возможности проверки модели силового взаимодействия: первая — это расчет приведенных выше свойств и их сравнение с экспериментальными данными, вторая — определение по этим свойствам параметров другого закона межмолекулярного взаимодействия и последующее прямое сравнение двух моделей. Однако в любом случае необходимо помнить, что закон межмолекулярного взаимодействия всего лишь модель,

[1] Работа Маргенау, посвященная дальнодействующим межмолекулярным силам, считается классической.

основанная на некоторых принципах, и что экспериментальное свойство в данном интервале температур определяется в основном частью силового взаимодействия (и наоборот). Иллюстрируем этот вопрос с помощью диаграммы подынтегрального выражения для второго вириального коэффициента (фиг. 4.2). При температуре Бойля $T_Б$ положительные и отрицательные ветви подынтегрального выражения равны по величине и $B(T)$ равен



Фиг. 4.2. Зависимость подынтегрального выражения второго вириального коэффициента от расстояния между молекулами для различных температур.

нулю. Из формы этих ветвей видно, что значения $B(T)$ вблизи $T_Б$ определяются поведением $u(r)$ в окрестности $r=\sigma$, а характер кривой $u(r)$ вдали от этой точки играет несущественную роль. Однако для $T \gg T_Б$ вклад в подынтегральное выражение за счет отрицательной ветви потенциальной энергии значительно меньше, чем положительной, и, следовательно, $B(T)$ определяется в основном поведением $u(r)$ при гораздо меньших значениях r, чем $r=\sigma$. Таким образом, экспериментальные значения $B(T)$ дают информацию только для части $u(r)$, и вообще небезопасно экстраполировать за границы этого участка, так как $u(r)$ является только условной моделью точного межмолекулярного потенциала. Более того, различные свойства имеют тенденцию выделить разные области $u(r)$. Например, коэффициент вязкости при температуре $T \approx T_Б$ будет зависеть от $u(r)$ не в окрестности $r=\sigma$, а при меньшем значении r. Поэтому потенциал, определенный из измерений $B(T)$ при температуре $T=T_Б$, будет давать надежные результаты для вязкости не вблизи $T_Б$ а только при гораздо более низких температурах.

Не всегда легко решить, какая область $u(r)$ определяется конкретными экспериментальными данными, однако для того, чтобы правильно применять модели межмолекулярного взаимодействия, необходимо рассмотреть этот вопрос. В литературе появилось большое число недоразумений из-за того, что поставленный выше вопрос не принимался во внимание.

В следующем разделе будет рассмотрено несколько моделей, которые можно построить без более детального знания межмолекулярных сил, которые обсуждались в разд. 4.1.

4.3. НЕКОТОРЫЕ КАЧЕСТВЕННЫЕ МОДЕЛИ

Самая простая качественная модель учитывает только одну характеристику модели — ее размер. Модель жесткой упругой сферы явилась огромным достижением ранней кинетической теории. Эту сверхупрощенную модель можно модифицировать следующим образом: придать сфере некоторую «мягкость», добавить потенциал притяжения, изменить форму и размер и ввести несферичность или использовать любую комбинацию этих факторов. В данном разделе обсуждаются некоторые из этих моделей, однако для достижения настоящего успеха необходимо использовать теорию межмолекулярных сил, которая будет рассмотрена в разд. 4.4.

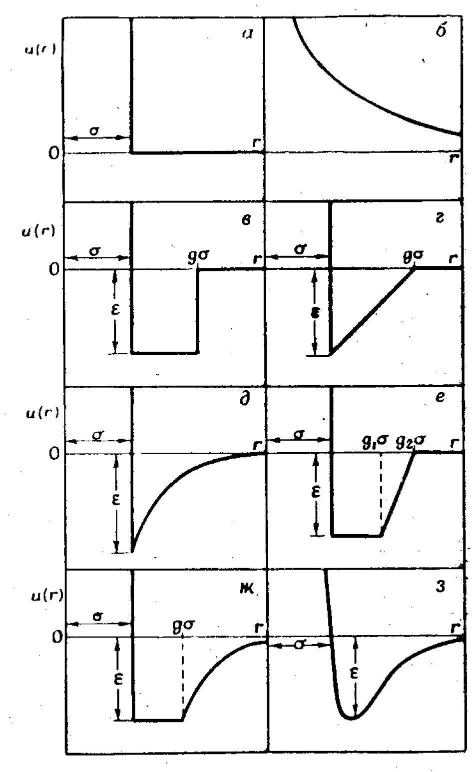
Потенциал жестких сфер

В соответствии с этой моделью две молекулы не взаимодействуют до тех пор, пока не коснутся друг друга, а после касания сила их взаимодействия бесконечна. Этот потенциал, представленный графически на фиг. 4.3, *а*, имеет следующую математическую форму:

$$u(r) = \infty \quad \text{при } r < \sigma, \qquad u(r) = 0 \quad \text{при } r > \sigma, \tag{4.3}$$

где σ — диаметр сфер. Эта модель удивительно успешно использовалась на ранних этапах развития кинетической теории, но обычно она плохо подходит для уравнения состояния. Физическое объяснение этому можно найти в наблюдениях Чепмена [7]. Многие кинетические теории транспортных свойств (вязкости, теплопроводности, обычной диффузии) учитывают в основном факт *существования* столкновений, а не их природу. Таким образом, эти свойства определяются в первую очередь наличием *некоторых* сил, действующих между молекулами, и уже затем природой этих сил. Это имеет второстепенное значение для транспортных свойств, где учитываются либо силы притяжения, либо силы отталкивания. Однако для вириальных коэффициентов природа межмолекулярных сил весьма существенна, ибо от нее зависит знак вириальных коэффициентов (см. фиг. 1.2).

Интегрирование для второго и третьего вириальных коэффициентов применительно к модели жестких сфер может быть легко выполнено, тогда как аналогичные вычисления коэффициентов более высокого порядка провести гораздо сложнее. Полный расчет четвертого вириального коэффициента опубликовал Больцман [8]; честь выполнения расчетов самой сложной части интеграла принадлежит Ван-Лаару [8а]. Точный численный результат был получен также позже [9], но не в форме замкнутого выражения. Выражение для четвертого вириального коэффициента в замкнутой форме получено совсем недавно [9а]. Первый результат по расчетам E, опубликованный после 1954 г., был получен на основании приближенных вычислений по методу Монте-Карло, причем статистическая ошибка составила около 10% [10]. После этого был сделан ряд точных численных расчетов E, F и G и оценен восьмой вириальный коэффициент H [10а]. Таким образом, для первых восьми вириальных коэффициентов применительно к потенциалу жестких сфер получены следующие результаты:



Фиг. 4.3. Модели межмолекулярных потенциалов.
а — потенциал жестких сфер; *б* — потенциал точечных центров отталкивания; *в* — прямоугольная потенциальная яма; *г* — треугольная потенциальная яма; *д* — суперпозиция потенциала жестких сфер и потенциала Сюзерленда; *е* — трапецеидальная потенциальная яма; *ж* — суперпозиция потенциала Сюзерленда и прямоугольной ямы; *з* — потенциал Леннарда-Джонса.

$$B = (2\pi N_0/3)\sigma^3 \equiv b_0,$$

$$C/b_0^2 = 5/8 = 0{,}625,$$

$$D/b_0^3 = \frac{1283}{8960} + \frac{3}{2}\left[\frac{73\sqrt{2} + (81)(17)(\operatorname{arctg}\sqrt{2} - \pi/4)}{(32)(35\pi)}\right] = 0{,}286949,$$

$$E/b_0^4 = 0{,}11040 \pm 0{,}00006, \qquad (4.4)$$
$$F/b_0^5 = 0{,}0386 \pm 0{,}0004,$$
$$G/b_0^6 = 0{,}0138 \pm 0{,}0004,$$
$$H/b_0^7 \approx 0{,}005.$$

Все вириальные коэффициенты для модели жестких сфер не зависят от температуры. Этот результат обычно далек от истины для реальных молекул, однако из графика для вириальных коэффициентов (фиг. 1.2) видно, что такое приближение может оказаться неплохим в интервале температур, где $B(T)$ имеет максимум. Именно такой случай и наблюдался в действительности для горячих пороховых газов, с которыми имеет дело внутренняя баллистика [11].

Для жестких сфер или любого другого потенциала, вириальные коэффициенты которого не зависят от температуры, коэффициент Джоуля—Томсона не позволяет получить другой информации, кроме той, которая вытекает непосредственно из вириальных коэффициентов. Таким образом, уравнение (2.150) после приравнивания нулю всех температурных производных будет иметь вид

$$\mu c_p^0 = -B + 2(B^2 - C)\rho + \ldots . \qquad (4.5)$$

В последние годы модель жестких сфер широко использовалась для изучения проблемы многократного столкновения. В частности, численными методами с помощью ЭВМ изучалось уравнение состояния при высоких плотностях и был обнаружен фазовый переход первого рода жидкость — твердая фаза [12—15]. Интересным, но не решенным пока вопросом является возможность именно вириального уравнения состояния предсказывать такой фазовый переход для ансамбля жестких сфер. Ясно, что никакие фазовые переходы не могут быть предсказаны, если, как предполагалось в работах [10, 11, 13], все вириальные коэффициенты положительные. В связи с этим знак высших коэффициентов представляет особый интерес. Для пяти или более сфер в одном объеме геометрические проблемы, возникающие при оценке вириальных коэффициентов (т. е. при вычислении интегралов), являются исключительно сложными. Однако некоторую ясность в решение этого вопроса могут внести расчеты D, проведенные для случаев различного числа измерений [15—18]. Выход из положения дает выбор модели в виде жесткого упругого тела с более простыми геометрическими характеристиками. Именно такой является модель параллельных кубов.

Жесткие упругие параллельные кубы

Аналогично модели жестких сфер эта модель, учитывающая лишь размер молекул, основана на геометрическом упрощении, согласно которому молекулы имеют форму кубов и при взаимодействии их ребра остаются параллельными. Таким образом, из рассмотрения исключаются вращательные степени свободы молекул. Такая модель, конечно, физически нереальна, но тем не менее очень полезна для исследования высших вириальных коэффициентов [1]. Форма потенциала аналогична представленной на фиг. 4.3, *а*, где σ — размер грани куба. Эта модель была предложена впервые Гейликманом [19] и независимо от него несколько лет спустя Цванцигом [20]. Интегрирование сводится к получению одномерных интегралов, и, следовательно, проблема расчета вириальных коэффициентов представляет собой комбинаторную задачу (разд. 2.4), которая может быть решена при достаточном терпении и решительности. В работе Цванцига [20] получены значения для B, C, D и E, а недавно Гувер и Де Рокко [21] вычислили F и G — шестой и седьмой вириальные коэффициенты, которые оказались *отрицательными*. Применительно к модели кубов в трехмерном случае были получены следующие результаты:

$$B = 4N_0\sigma^3 \equiv b_0,$$
$$C/b_0^2 = 9/16 = 0{,}5625,$$
$$D/b_0^3 = 17/96 = 0{,}1771,$$
$$E/b_0^4 = 455/36\,864 = 0{,}0123,$$
$$F/b_0^5 = -2039/110\,592 = -0{,}0184,$$
$$G/b_0^6 = -169\,149\,119/15\,925\,248\,000 = -0{,}0106. \qquad (4.6)$$

Следует отметить, что b_0 в 4 раза больше объема N_0 молекул как для сфер, так и для параллельных кубов и соответствует дополнительному объему в уравнении Ван-дер-Ваальса. Для моделей другой размерности также не существует принципиальных трудностей. Аналогичные расчеты были выполнены как для одномерного (параллельные отрезки), так и для двумерного (параллельные квадраты) случаев [20, 21], причем все вириальные коэффициенты до G оказались положительными для обоих

[1] Эта модель может быть полезна также для некоторых задач кинетической теории газов, хотя она никогда не использовалась для этих целей. Все двойные взаимодействия будут приводить к отклонению угла π в координатной системе центра масс, что соответствует центральным взаимодействиям сфер. Это приводит к конечным коэффициентам диффузии, но дает бесконечные коэффициенты вязкости и теплопроводности.

12 Заказ № 42

случаев. Темперли [22], обобщив этот метод расчета на случай четырех и пяти измерений, вычислил значения вириальных коэффициентов по E включительно и нашел, что E оказывается отрицательным в четырехмерном, а D — в пятимерном случае.

Таким образом, вопрос предсказания фазового перехода вириальным уравнением состояния для модели с потенциалом отталкивания остается открытым.

Мягкие сферы (точечные центры отталкивания)

Модель мягких сфер, или точечных центров отталкивания, является очевидной модификацией модели жестких сфер. Эмпирически она следует из очевидной математической простоты и представляет собой потенциал с обратной степенью

$$u(r) = K/r^n = \varepsilon(\sigma/r)^n, \quad n > 3, \tag{4.7}$$

где $K = (\varepsilon\sigma^n)$ — единственная положительная константа[1]. Интегрирование выражения для $B(T)$ применительно к этому типу потенциала легче всего произвести на основе уравнения (2.73). В результате получаем

$$B(T) = (2\pi N_0/3)(K/kT)^{3/n}\Gamma(1 - 3/n), \tag{4.8}$$

где Γ — гамма-функция. Интеграл расходится при $n \leqslant 3$. Это выражение можно рассматривать как второй вириальный коэффициент сфер, диаметр которых уменьшается с ростом температуры, где $(K/kT)^{1/n}$ играет роль эффективного диаметра. Иногда уравнение (4.8) удобно записать через безразмерные величины:

$$B(T) = b_0 B^*(T^*), \tag{4.9}$$

где

$$b_0 = (2\pi N_0/3)\sigma^3, \quad T^* = kT/\varepsilon, \tag{4.10}$$

$$B^*(T^*) = (1/T^*)^{3/n}\Gamma(1 - 3/n). \tag{4.11}$$

Разумеется, этот результат получен в классическом приближении. Квантовые поправки, которые обсуждались в разд. 2.7, также могут быть вычислены через известные функции. Например, первая квантовая поправка вычисляется через безразмерные величины

$$(\hbar^2/2\mu) B_1(T) = b_0 (\Lambda^*)^2 B_1^*(T^*), \tag{4.12}$$

где b_0 и T^* — то же, что и в уравнении (4.10),

$$\Lambda^* = (2\pi\hbar/\sigma)(2\mu\varepsilon)^{-1/2}, \tag{4.13}$$

$$B_1^*(T^*) = (1/T^*)^{1+1/n}(n/16\pi^2)\Gamma(2 - 1/n). \tag{4.14}$$

[1] Показатель степени n в уравнении (4.7) не следует путать с тем же самым обозначением, используемым для числа молей.

Третий вириальный коэффициент можно вычислить аналогичным образом, однако вместо гамма-функции получается двойной интеграл, значения которого определяются численными методами [23].

В безразмерном виде результат может быть записан как

$$C(T) = b_0^2 C^*(T^*), \tag{4.15}$$

где b_0 и T^* — то же, что и в уравнении (4.10), а

$$C^*(T^*) = (5/8)(1/T^*)^{6/n}\gamma_3(n), \tag{4.16}$$

где $\gamma_3(n)$ — постоянная, определяемая численным интегрированием для ряда значений n [24].

В общем случае нетрудно показать [23], что q-й вириальный коэффициент можно представить как q-й коэффициент для жесткой сферы, умноженный на

$$\gamma_q(n)(1/T^*)^{3(q-1)/n}, \tag{4.17}$$

где $\gamma_q(n)$ не зависит от температуры. Точные расчеты постоянной $\gamma_q(n)$ для случая $q > 3$ не проводились, однако Роулинсон [25] показал, что для больших n существует асимптотическая форма

$$\gamma_q(n) = \left(1 + \frac{\gamma}{n} + \ldots\right)^{3(q-1)}, \tag{4.18}$$

где $\gamma = 0{,}577216$ — постоянная Эйлера. Выражение (4.18) представляет собой уравнение состояния по степеням $1/n$ для модели жестких сфер диаметром $\sigma(1/T^*)^{1/n}(1 + \gamma/n)$. Хендерсон и Дэвисон [26] использовали этот результат при получении асимптотической формулы первой квантовой поправки для всех вириальных коэффициентов. Для q-го вириального коэффициента отношение первой квантовой поправки к значению в классическом приближении определяется как

$$\frac{(q-1)(n-1)(\Lambda^*)^2}{16\pi^2}\left(\frac{1}{T^*}\right)^{1-2/n}\left(1 + \frac{\gamma}{n}\right)^{-2/n}. \tag{4.19}$$

После получения аналитического выражения для температурной зависимости вириальных коэффициентов может быть легко вычислен коэффициент Джоуля—Томсона. Возвращаясь к уравнению (2.150) и производя необходимое дифференцирование, находим

$$\mu c_p^0 = -(1 + \delta)B + 2(1 + \delta)\left[B^2 - C - \delta(1 + \delta)(R/c_p^0)B^2\right]\rho + \ldots, \tag{4.20}$$

где $\delta = 3/n$.

Потенциал жестких упругих сфер может быть получен как следствие особого случая потенциала с обратной степенью, когда $n \to \infty$. Почти все выведенные ранее формулы можно

привести к случаю $n \to \infty$; исключение составляют лишь квантовые поправки, которые расходятся. Это происходит из-за того, что разложение в ряд по степеням $\hbar^2$, данное в разд. 2.7, несправедливо для неаналитических потенциалов. В частности, как уже указывалось, это разложение нельзя использовать для потенциалов, имеющих сингулярность первой производной.

Потенциал мягких сфер является хорошей моделью для многих газов при высоких температурах, когда сталкивающиеся молекулы обладают настолько высокой энергией, что силы притяжения вызывают лишь небольшое возмущение. При таких температурах квантовые поправки в крайнем случае составляют незначительную величину. Модель потенциала с обратной степенью была использована также для описания поведения газов, образующихся при детонации [27]. Однако лучшей моделью, имеющей некоторое теоретическое обоснование, как будет видно из следующего раздела этой главы, является модель с отталкиванием по экспоненциальному закону:

$$u(r) = \varepsilon \exp(-r/\sigma), \tag{4.21}$$

где ε и σ — положительные константы, имеющие размерности энергии и длины соответственно. По сравнению с предыдущей эта модель математически более сложная, поэтому вместо аналитического выражения в замкнутой форме для второго вириального коэффициента получен достаточно точный асимптотический ряд [24, 28]

$$B(T)/b_0 = [\ln(\alpha/T^*)]^3 + c_1 \ln(\alpha/T^*) + c_2 + 6(T^*)^3 e^{-1/T^*} + \ldots, \tag{4.22}$$

где $b_0 = (2\pi N_0/3)\sigma^3$ и $T^* = kT/\varepsilon$, как и раньше; $\ln\alpha = \gamma$ — постоянная Эйлера; c_1 и c_2 — постоянные интегрирования; числовые значения постоянных следующие:

$$\alpha = 1{,}781072\ldots, \quad c_1 = 4{,}934804\ldots, \quad c_2 = 2{,}404111\ldots .$$

Первый член позволяет вычислить $B(T)$ с точностью до 0,6% при $T^* = 10^{-12}$ и до 9,4% при $T^* = 10^{-3}$. Ошибка вычислений уменьшается с понижением температуры, но при таких температурах сама модель перестает работать из-за того, что не учитываются силы притяжения. Аналогичные выражения для других вириальных коэффициентов получены не были, однако было показано [29], что уравнение состояния в этом случае асимптотически ведет себя подобно системе жестких сфер диаметром $\sigma \ln(\alpha/T^*)$, так что

$$B(T)/b_0 \approx [\ln(\alpha/T^*)]^3, \tag{4.23}$$

$$C(T)/b_0^2 \approx 0{,}625\,[\ln(\alpha/T^*)]^6, \tag{4.24}$$

$$D(T)/b_0^3 \approx 0{,}287\,[\ln(\alpha/T^*)]^9 \tag{4.25}$$

и т. д.

Соотношения в таком виде были предложены без доказательства в работе [28]. B, C и D были получены прямым численным интегрированием [24, 29], что позволило проверить эти асимптотические формулы. Значения коэффициентов B, C и D в интервале температур T^* от 10^{-12} до 10^{-3} изменяются следующим образом: B — от 1,006 до 1,094, C — от 0,626 до 0,628 и D — от 0,280 до 0,174. Коэффициент Джоуля—Томсона с учетом приведенных выше выражений вычисляется по формуле

$$\mu c_p^0 \approx -B\,[1 + 3(b_0/B)^{1/3} + \ldots] + \\ + 2B^2\,[1 + 3(b_0/B)^{1/3} + \ldots]\,\{1 - (C/B^2) - (3/2)(R/c_p^0)(b_0/B)^{1/3} \times \\ \times [1 + 2(b_0/B)^{1/3} + \ldots]\}\,\rho + \ldots . \tag{4.26}$$

Эти выражения оказываются полезными при использовании уравнения состояния для расчетов при высоких температурах, где $u(r)$ известна независимо из измерений по рассеянию молекулярных пучков [28].

Можно предложить много других форм потенциала типа «мягких сфер», однако экспоненциальная форма и потенциал с обратной степенью, по-видимому, наиболее полезны. Между прочим, достаточно очевидно, что в этих моделях величины ε и σ являются просто удобными постоянными с размерностями энергии и длины, хотя они не имеют такой физической интерпретации, которая показана на фиг. 4.1. Рассмотрим некоторые модели, в которых к центру отталкивания добавлен потенциал сил притяжения.

Прямоугольная потенциальная яма

Этот потенциал, вероятно, является самой простой моделью, учитывающей силы притяжения. Схематически потенциал показан на фиг. 4.3, *в*. Он состоит из центра отталкивания диаметром σ, окруженного потенциалом притяжения глубиной ε и шириной от σ до $g\sigma$:

$$\begin{aligned} u(r) &= \infty \quad \text{при } r < \sigma, \\ u(r) &= -\varepsilon \quad \text{при } \sigma < r < g\sigma, \\ u(r) &= 0 \quad \text{при } r > g\sigma. \end{aligned} \tag{4.27}$$

Иногда эту модель называют потенциалом Гершфельда—Гепперта-Майера в честь исследователей, использовавших его для изучения уравнения состояния одномерной жидкости [30]. Из уравнения (4.1) следует, что этот потенциал не дает максимума для второго вириального коэффициента $B(T)$, так как $u \leqslant 0$ при $r > \sigma$. Однако во всех других отношениях он достаточно удачен, так как содержит три параметра, причем глубину

и ширину потенциальной ямы можно изменять независимо. Этот потенциал успешно применялся для изучения второго вириального коэффициента сложных молекул [30а] и температурной зависимости интегралов столкновения в классическом приближении (b_j в разд. 2.4) [30б]. Применительно к прямоугольной потенциальной яме выражения для второго и третьего вириальных коэффициентов были получены в замкнутой форме [23, 30а]:

$$B(T)/b_0 = 1 - (g^3 - 1)\Delta, \tag{4.28}$$

$$\begin{aligned} C(T)/b_0^2 = 5/8 &- (g^6 - 18g^4 + 32g^3 - 15)\Delta - \\ &- (2g^6 - 36g^4 + 32g^3 + 18g^2 - 16)\Delta^2 - \\ &- (6g^6 - 18g^4 + 18g^2 - 6)\Delta^3 \quad \text{для} \quad g \leqslant 2, \end{aligned} \tag{4.29}$$

$$\begin{aligned} C(T)/b_0^2 = 5/8 &- 17\Delta + (32g^3 - 18g^2 - 48)\Delta^2 - \\ &- (5g^6 - 32g^3 + 18g^2 + 26)\Delta^3 \quad \text{для} \quad g \geqslant 2, \end{aligned} \tag{4.30}$$

где, как обычно, $b_0 = (2\pi N_0/3)\sigma^3$ и $\Delta = \exp(\varepsilon/kT) - 1$. В случае когда силы притяжения становятся очень малыми, $\Delta = 0$ и модель прямоугольной ямы переходит в модель жестких сфер. Расчет $D(T)$ более сложен, тем не менее он был выполнен несколькими исследователями [31, 31а]. Результат представляет собой полином шестой степени Δ с коэффициентами, не зависящими от температуры. Общее выражение для $D(T)$ слишком сложно, поэтому ниже приводится результат только для $g=2$:

$$\begin{aligned} D(T)/b_0^3 = 0{,}28695 &+ 1{,}6342\Delta - 23{,}294\Delta^2 + 54{,}648\Delta^3 + \\ &+ 70{,}754\Delta^4 - 168{,}20\Delta^5 - 12{,}747\Delta^6. \end{aligned} \tag{4.31}$$

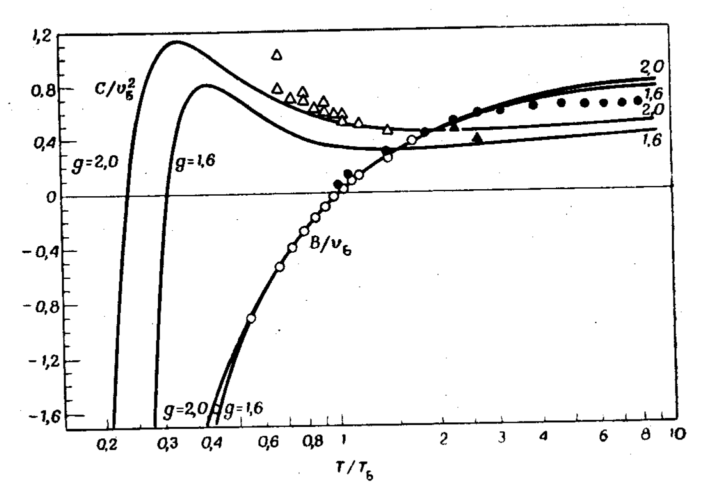
Вычисление коэффициента Джоуля—Томсона, которое осуществляется достаточно просто обычным образом, здесь не приводится. Высокотемпературная квантовая поправка к классическим результатам не может быть получена в виде ряда по степеням h^2 по тем же причинам, что и для модели жестких сфер. В этом случае ряд, начинающийся с $(h^2)^{1/2}$, впервые был установлен Молингом [32]:

$$\begin{aligned} (B - B_{\text{класс}})/b_0 = \frac{3}{2\sqrt{2}}\frac{\lambda}{\sigma}\left[1 + \frac{5}{4}\Delta - \frac{1}{8}(4 - g^2)\Delta^2 + \ldots\right] + \\ + O(\lambda/\sigma)^2 + \ldots, \end{aligned} \tag{4.32}$$

где $\lambda = h/(2\pi mkT)^{1/2}$ — длина тепловой волны де Бройля. Этот результат справедлив при $\Delta < 0{,}1$, т. е. при высоких температурах. Предел $\Delta = 0$ дает квантовую поправку для жестких сфер; этот предел показывает, что Молинг имел ошибки в членах высшего порядка в λ/σ [32а]. Квантовые поправки при низких температурах могут быть вычислены на основании фазового сдвига согласно методам, обсуждавшимся в разд. 2.6 [33]. При низких

температурах ряд по степеням σ/λ является приближенным [33а].

Поскольку прямоугольная потенциальная яма содержит много качественных характеристик, присущих реальным межмолекулярным силам, необходимо выяснить, каким образом он предсказывает вириальные коэффициенты. На фиг. 4.4 показаны зависимости $B(T)$ и $C(T)$ для двух значений параметра g. Эти зависимости приведены к безразмерному виду с помощью температуры Бойля $T_Б$ и молекулярного объема Ван-дер-Ваальса



Фиг. 4.4. Второй и третий вириальные коэффициенты для прямоугольной потенциальной ямы.

Экспериментальные данные для аргона — светлые обозначения, для неона — темные.

$v_Б$ (по определению в разд. 1.4). В этом случае коэффициенты приведения для прямоугольной потенциальной ямы можно записать следующим образом [23]:

$$\varepsilon/kT_Б = \ln[g^3/(g^3 - 1)], \tag{4.33}$$

$$v_Б = b_0 g^3 \ln[g^3/(g^3 - 1)]. \tag{4.34}$$

На этом графике, как и на фиг. 1.2, показаны некоторые экспериментальные точки для неона и аргона. На основании изложенного выше можно сделать следующие выводы:

1. За исключением области очень высоких температур, модель прямоугольной потенциальной ямы очень хорошо воспроизводит $B(T)$, причем это соответствие по существу не зависит от точной формы потенциальной ямы (как можно было бы ожидать из замечаний, сделанных в разд. 4.1).

2. Как следствие из предыдущего вывода имеются все основания ожидать, что из измерений $B(T)$ можно определить по крайней мере два параметра потенциала; любой третий параметр (например, g) не будет хорошо определен.

3. Третий вириальный коэффициент более чувствителен к форме ямы, и рассчитанные значения $C(T)$ оказываются слишком низкими, если яма не будет достаточно широкой. (Расчетную кривую для $C(T)$ нельзя поднять выше при низких температурах, принимая $g>2$. При значениях $g>2$ кривая снова начинает падать в области максимума [23].)

Третий вывод выглядит обещающим, однако не стоит впадать в иллюзию, так как он основывается на предположении, что межмолекулярные силы являются парно аддитивными. Другими словами, если экспериментальные значения $C(T)$ лежат выше расчетной кривой, а рассчитанные значения получены с помощью параметров потенциала, выделенных, как это всегда делается на практике, на основе наилучшего описания $B(T)$, то из фиг. 4.4 можно сделать вывод, что потенциальная яма применительно к используемой модели была недостаточно широка. К сожалению, этот вывод не совсем обоснован, так как неаддитивность сил притяжения приводит к аналогичным отклонениям. Это уже иллюстрировалось в табл. 2.1 и детально обсуждалось в соответствующих разделах.

Часть прямоугольной потенциальной ямы, соответствующая силам притяжения, использовалась также в комбинации с моделью жестких параллельных кубов [34].

Потенциал треугольной формы

Можно ожидать, что эта модель, показанная на фиг. 4.3, *г*, немного более реальна, чем модель прямоугольной потенциальной ямы, поскольку в этой модели часть потенциала, соответствующая силам притяжения, падает постепенно с увеличением расстояния. Подобно прямоугольной потенциальной яме потенциал треугольной формы впервые использовался для механико-статистического изучения одномерных веществ [35]. Его преимущество состоит также в том, что выражения для $B(T)$ и $C(T)$ могут быть получены в замкнутой форме [35а], хотя интегрирование в этом случае оказывается несколько более сложным. Математически этот потенциал можно представить следующим образом:

$$\begin{aligned} u(r) &= \infty && \text{при } r<\sigma, \\ u(r) &= -\varepsilon(g-1)^{-1}[g-(r/\sigma)] && \text{при } \sigma<r<g\sigma, \\ u(r) &= 0 && \text{при } r>g\sigma. \end{aligned} \qquad (4.35)$$

Выражение для $B(T)$, так же как и для прямоугольной потенциальной ямы, линейно относительно $\Delta=\exp(\varepsilon/kT)-1$, однако коэффициенты здесь уже зависят от температуры:

$$B(T)/b_0=1+(g^3-1)+3T^*(g-1)^2[2T^*(g-1)+(g+1)]-$$
$$-3T^*(g-1)[2(T^*)^2(g-1)^2+2T^*(g-1)+1]\Delta, \qquad (4.36)$$

где $b_0=(2\pi N_0/3)\sigma^3$ и $T^*=kT/\varepsilon$. Из этой формулы не очевидно, что $B(T)$ достигает значений для жестких сфер при $T^*\to\infty$. Чтобы это доказать, необходимо разложить Δ в ряд по степеням $1/T^*$ и сгруппировать члены. Из уравнения (4.3) следует, что максимум для $B(T)$ в этом случае не существует. Выражение для $C(T)$ подобно выражению для прямоугольной потенциальной ямы: оно кубично относительно Δ с коэффициентами, зависящими от температуры [35а]. Аналитически $C(T)$ представляет собой полином от g и T^*. Выражение для этого полинома достаточно длинное и сложное и поэтому здесь не приводится. Численные расчеты $D(T)$ были выполнены в работе [35а].

Потенциал Сюзерленда

Модель состоит из жесткой сферы, окруженной полем сил притяжения, быстро падающим с расстоянием. Эта модель была предложена Сюзерлендом [36], изучавшим зависимость вязкости газов от температуры. Первоначально Сюзерленд не определил однозначно поле сил притяжения, которое обычно представляет собой потенциал с обратной степенью. В настоящее время потенциалом Сюзерленда принято считать следующую модель:

$$\begin{aligned} u(r) &= \infty && \text{при } r<\sigma, \\ u(r) &= -\varepsilon(\sigma/r)^m && \text{при } r>\sigma, \end{aligned} \qquad (4.37)$$

где σ — диаметр сферы; ε — глубина потенциальной ямы; m — положительная постоянная (не путать с тем же обозначением, используемым для массы молекулы). Этот потенциал представлен схематически на фиг. 4.3, *д*. Сюзерленд [36а] предпочел выбрать $m=3$, однако теперь установлено, что правильнее было бы принять $m=6$ (это будет показано в следующем разделе). Интегральное выражение для $B(T)$ расходится при $m\leqslant3$, если u также не зависит от углов.

Подставляя потенциал Сюзерленда в выражение для $B(T)$ (2.72) и разлагая $\exp(-u/kT)$ в степенной ряд, интегрирование можно выполнить почленно, что и было сделано впервые

Кеезомом [36б]. Окончательный результат получается в виде

$$B(T)/b_0 = 1 + \sum_{j=1}^{\infty} \beta_j(m)(1/T^*)^j, \quad (4.38)$$

где $b_0 = (2\pi N_0/3)\sigma^3$ и $T^* = kT/\varepsilon$, как обычно, а

$$\beta_j(m) = -(3/j!)/(jm-3). \quad (4.39)$$

$B(T)$ снова не имеет максимума, так как $u \leqslant 0$ при $r > \sigma$. Аналогичный прием разложения в ряд использовался при вычислении третьего вириального коэффициента [23, 37]. В результате было получено следующее выражение для $C(T)$:

$$C(T)/b_0^2 = (5/8) + \sum_{j=1}^{\infty} \gamma_j(m)(1/T^*)^j, \quad (4.40)$$

где $\gamma_j(m)$ представляют собой двойные интегралы, не зависящие от температуры. Числовые значения $\gamma_j(m)$ были рассчитаны для $m=6$ до $j=10$ [38].

Потенциал Сюзерленда представляется полезным благодаря тому, что эта модель при выборе $m=6$ дает теоретически правильную асимптотическую форму потенциальной кривой для больших значений r. Отталкивательная часть потенциала — жесткая сфера — нереальна, однако это часто несерьезный дефект при высоких температурах.

Ниже обсуждаются три качественные модели, которые представляют собой комбинации из рассмотренных ранее моделей, а затем несферические молекулярные модели.

Потенциал трапецеидальной формы

Эта модель, показанная на фиг. 4.3, *е*, является более гибкой; она получена как результат комбинации двух моделей — прямоугольной и треугольной потенциальных ям. В этой модели можно изменять независимо глубину и ширину ямы, а также скорость падения потенциала:

$$\begin{aligned} u(r) &= \infty && \text{при } r < \sigma, \\ u(r) &= -\varepsilon && \text{при } \sigma < r < g_1\sigma, \\ u(r) &= -\varepsilon(g_2-g_1)^{-1}[g_2-(r/\sigma)] && \text{при } g_1\sigma < r < g_2\sigma, \\ u(r) &= 0 && \text{при } r > g_2\sigma. \end{aligned} \quad (4.41)$$

Прямым интегрированием легко получить выражение для $B(T)$:

$$B(T)/b_0 = 1 + (g_2^3 - g_1^3) + 3T^*(g_2-g_1)^2[2T^*(g_2-g_1) + (g_2+g_1)] - 3T^*(g_2-g_1)[2(T^*)^2(g_2-g_1)^2 + 2T^*(g_2-g_1) + g_1^2]\Delta - (g_1^3-1)\Delta, \quad (4.42)$$

которое при $g_1 = g_2$ дает прямоугольную потенциальную яму, а при $g_1 = 1$ переходит в модель треугольной формы. Рассматриваемый потенциал содержит четыре произвольных параметра, позволяющих охватить широкий круг потенциалов, в том числе и те, которые не в состоянии передать максимум $B(T)$.

Суперпозиция потенциала Сюзерленда и прямоугольной потенциальной ямы

Потенциал, представленный на фиг. 4.3, *ж*, был предложен в работе Поллара и Функе [39]. Он сочетает ширину прямоугольной потенциальной ямы и желаемое асимптотическое поведение потенциала Сюзерленда:

$$\begin{aligned} u(r) &= \infty && \text{при } r < \sigma, \\ u(r) &= -\varepsilon && \text{при } \sigma < r < g\sigma, \\ u(r) &= -\varepsilon(g\sigma/r)^m && \text{при } r > g\sigma. \end{aligned} \quad (4.43)$$

Интегрирование для $B(T)$ проводится непосредственно и дает

$$B(T)/b_0 = 1 - (g^3-1)\Delta - g^3 \sum_{j=1}^{\infty} \beta_j(m)(1/T^*)^j, \quad (4.44)$$

где $b_0 = (2\pi N_0/3)\sigma^3$, $\Delta = \exp(1/T^*) - 1$, $T^* = kT/\varepsilon$, а $\beta_j(m)$ — такие же, как в уравнении (4.39). Эта модель (при $m=6$) применялась только для неопентана $C(CH_3)_4$ [39]. Она не дает максимума для $B(T)$.

Потенциал типа Леннарда-Джонса (потенциал с двойной обратной степенью)

Этот потенциал можно получить из модели Сюзерленда, если жесткую отталкивательную часть заменить в этой модели потенциалом с обратной степенью

$$u(r) = (K_n/r^n) - (K_m/r^m), \quad n > m > 3, \quad (4.45)$$

где K_n и K_m — положительные константы. Этот потенциал представлен на фиг. 4.3, *з*. Выражение для $u(r)$ может быть также записано через параметры ε, σ и r_m, приведенные на схеме потенциала в общем виде:

$$u(r) = \varepsilon\left[1-(m/n)\right]^{-1}(n/m)^{m/(n-m)}\left[(\sigma/r)^n - (\sigma/r)^m\right], \quad (4.46)$$

$$u(r) = \varepsilon\left[1-(m/n)\right]^{-1}\left[(m/n)(r_m/r)^n - (r_m/r)^m\right]. \quad (4.47)$$

Потенциал такого типа, предложенный в 1903 г. Ми [40], иногда называется потенциалом Ми [40а]. Чаще его называют потенциалом Леннарда-Джонса (n—m), так как Леннард-Джонс и

его коллеги очень интенсивно использовали этот потенциал для решения различных задач молекулярной кинетической теории (см. работу [22] в гл. 1). В 1921 г. этот потенциал использовал Звицкий [40б] для расчета вторых вириальных коэффициентов инертных газов методом численного интегрирования. Однако более широкое распространение он получил после аналитического вычисления второго вириального коэффициента, выполненного Леннардом-Джонсом [40в]. Исходя из уравнения (2.73), он разложил $\exp(K_m/r^m kT)$ в подынтегральном выражении в степенной ряд и затем произвел почленное интегрирование:

$$B(T)/b_0 = \sum_{j=0}^{\infty} \beta_j(n,\ m)(1/T^*)^{[j(n-m)+3]/n}, \tag{4.48}$$

где $T^* = kT/\varepsilon$, как обычно, и

$$b_0 = (2\pi N_0/3)\sigma^3 = (m/n)^{3/(n-m)}(2\pi N_0/3)\, r_m^3, \tag{4.49}$$

$$\beta_j(n,\ m) = -(n/m)^{3/(n-m)}(3/n)(1/j!)(n/m)^j \times$$
$$\times [m/(n-m)]^{[j(n-m)+3]/n}\,\Gamma[(jm-3)/n]. \tag{4.50}$$

При вычислении $\beta_0(n,\ m)$ может быть использовано равенство $\Gamma(a) = a^{-1}\Gamma(a+1)$. При $n \to \infty$ коэффициент $\beta_0(\infty,\ m)$ равен 1, а другие $\beta_j(\infty,\ m)$ превращаются в $\beta_j(m)$ из (4.39) для модели Сюзерленда. Таким образом, потенциал Сюзерленда, как и следовало ожидать, можно рассматривать в качестве предела потенциала типа Леннарда-Джонса при $n \to \infty$. При очень высоких температурах достаточно учитывать лишь первый член уравнения (4.48), который тождествен $B(T)$ для потенциала мягких сфер с обратной степенью, приведенному в уравнении (4.8). Таким образом, рассматриваемый потенциал при высоких T^* превращается в потенциал r^{-n} точечных центров отталкивания. Это обстоятельство также можно было предвидеть.

Разложение (4.48) хорошо сходится при больших значениях T^*. Однако при $T^* < 1$ для получения точного результата необходимо учитывать большое число членов ряда. Для некоторых потенциалов (n—6) была разработана иная схема вычислений, позволяющая получать разложения, значительно быстрее сходящиеся при низких температурах [41—41б, 42]. Вычисление квантовых поправок B_1, B_2 и т. д., рассмотренных в разд. 2.7, может быть также выполнено по методу Леннарда-Джонса [43—45], однако предельный переход при $n \to \infty$ не дает правильного результата, так как потенциал Сюзерленда не является аналитическим. Более подробно эти результаты обсуждаются в разд. 4.5.

В работах Кихары [23, 37] было получено аналитическое выражение для третьего вириального коэффициента в виде ряда

(по аналогии с разложениями для второго вириального коэффициента)

$$C(T)/b_0^2 = \sum_{j=0}^{\infty} \gamma_j(n,\ m)(1/T^*)^{[j(n-m)+6]/n}, \tag{4.51}$$

где $\gamma_j(n,\ m)$ — двойные интегралы, не зависящие от температуры и вычисляемые обычно численными методами. Квантовые поправки C_1 могут быть представлены аналогичным образом в виде рядов [44, 45].

Значительно более сложной задачей является вычисление четвертого вириального коэффициента [46, 46а]. По близкой аналогии со вторым и третьим вириальными коэффициентами эту задачу можно свести к тройному интегрированию и суммированию ряда [46а], однако возникающие при этом вычислительные трудности можно преодолеть лишь при использовании быстродействующих ЭВМ. Аналогичный метод можно применять также для вычисления пятого вириального коэффициента, что в действительности представляет собой исключительно трудоемкую задачу [47].

Как известно, разложение в ряд может быть получено для величин, подобных коэффициенту Джоуля—Томсона, с помощью термодинамических преобразований рассмотренных выше разложений в ряд вириальных коэффициентов. Наиболее полные численные расчеты вириальных коэффициентов и связанных с ними величин были выполнены для потенциалов (12—6) и (9—6), которые будут рассмотрены в разд. 4.5.

На этом перечень качественных моделей со сферической симметрией, имеющих практическую ценность, исчерпывается, и далее необходимо остановиться на некоторых сведениях из фундаментальной теории. Однако, прежде чем закончить эту тему, рассмотрим несколько жестких моделей, не имеющих сферической симметрии.

Потенциал несферических жестких тел

Интересно рассмотреть хотя бы качественно зависимость второго вириального коэффициента от формы молекулы. Проще всего это сделать, сравнивая вторые вириальные коэффициенты жестких выпуклых тел различной формы, имеющих одинаковый объем на молекулу. Проводимое сравнение будет чисто качественным, поскольку такие вириальные коэффициенты не зависят от температуры, что явно противоречит поведению реальных газов. Тем не менее можно надеяться, что подобные расчеты позволят получить информацию по влиянию формы, а затем уже можно будет учесть силы притяжения аналогично тому, как это уже было сделано для модели жестких сфер.

Первые подобные расчеты были выполнены Кеезомом [48] в 1912 г. для жестких эллипсоидов вращения, но, так как результат оказался явно бесперспективным, эта задача не рассматривалась в течение последующих 30 лет, пока за нее не взялись химики, занимающиеся изучением полимеров. Причина заключалась в том, что осмотическое давление разбавленных растворов высокомолекулярных полимеров может быть выражено как функция концентрации с помощью уравнения в вириальной форме, а из осмотического второго вириального коэффициента может быть получена важная информация о форме молекулы полимера в растворе. Исихара и Хаясида [49] разработали общую теорию для второго вириального коэффициента жесткой выпуклой молекулы любой формы. Эта теория была скорректирована и развита Кихарой [50]. Ее результат удивительно прост. Пусть b_0 есть второй вириальный коэффициент модели жестких сфер, имеющих тот же объем на молекулу, что и выпуклая молекула, т. е. b_0 в 4 раза больше действительного объема N_0 молекул, как показано в уравнении (4.4). Тогда второй вириальный коэффициент можно записать как

$$B = b_0 f, \tag{4.52}$$

где f можно рассматривать как фактор формы. Этот фактор зависит от отношения поверхности молекулы к ее объему и поверхностной кривизны молекулы следующим образом:

$$f = 1 + [(s_0/b_0)(M/4\pi) - (3/4)]. \tag{4.53}$$

Здесь s_0 — поверхность N_0 молекул, а M — средняя кривизна в любой точке поверхности одной выпуклой молекулы, проинтегрированная по полной поверхности молекулы:

$$M = \int (1/2)\,[(1/R_1) + (1/R_2)]\, ds, \tag{4.54}$$

где R_1 и R_2 — основные радиусы кривизны участка поверхности ds. Для сфер диаметром σ получаем $M = (2/\sigma)(\pi\sigma^2)$ и $(b_0/s_0) = (2\sigma/3)$, так что $f = 1$. Исихара [49] показал, что для всех тел выпуклой формы $f > 1$.

Выражение для f было получено для многих тел несферической формы. Рассмотрим сначала эллипс, большая и малая оси которого будут равны соответственно a и b. Эксцентриситет e_0 определяется как

$$e_0^2 \equiv 1 - (b/a)^2 = [1 + (b/l)^2]^{-1}, \tag{4.55}$$

где l — расстояние между фокусами эллипса. При вращении эллипса вокруг большой оси получается продолговатый (сигарообразный) эллипсоид, а при вращении вокруг малой оси — сплюснутый эллипсоид. Молекулярные объемы для этих эллипсоидов вращения определяются следующим образом:

$$b_0/N_0 = \begin{cases} (2\pi/3)\, b^2 (l^2 + b^2)^{1/2} & \text{для вытянутого эллипсоида,} \\ (2\pi/3)\, b\, (l^2 + b^2) & \text{для сплюснутого эллипсоида,} \end{cases} \tag{4.56}$$

а фактор формы в обоих случаях [49, 50] дается выражением

$$f = (1/4) + (3/16)\left[1 + e_0^{-1}(1 - e_0^2)^{-1/2} \arcsin e_0\right] \times \times \left\{1 + (2e_0)^{-1}(1 - e_0^2)\ln[(1 + e_0)/(1 - e_0)]\right\}. \tag{4.57}$$

Для малых e_0 уравнение (4.57) можно представить в виде ряда

$$f = 1 + (1/15)\,e_0^4 + (1/15)\,e_0^6 + (11/175)\,e_0^8 + (31/525)\,e_0^{10} + \ldots . \tag{4.58}$$

Для тел с большим эксцентриситетом при $e_0 \to 1$ (т. е. очень тонких или плоских молекул) из уравнения (4.57) следует, что величина f стремится к пределу, равному $(3\pi/32)(l/b)$.

Другой набор тел вращения может быть получен с помощью прямоугольника длиной l и шириной b и двух полуокружностей диаметром b, расположенных на противоположных концах прямоугольника. При вращении вокруг оси, параллельной l, получается вытянутая фигура, а при вращении вокруг оси, параллельной b, — сплюснутая фигура (по форме напоминающая блин). Кихара [50] назвал эту модель сфероцилиндрической и рассчитал ее второй вириальный коэффициент. Для вытянутого сфероцилиндра он получил уравнения

$$\begin{aligned} b_0/N_0 &= (2\pi/3)\, b^2\, [(3/2)\, l + b], \\ f &= 1 + [4(b/l) + (8/3)(b/l)^2]^{-1}, \end{aligned} \tag{4.59}$$

а для сплюснутого сфероцилиндра — уравнения

$$\begin{aligned} b_0/N_0 &= (2\pi/3)\, b\, [(3/2)\, l^2 + (3\pi/4)\, bl + b^2], \\ f &= 1 + (1/4)\,[\pi + (\pi^2 - 8)(b/l)]\,[4(b/l) + 2\pi(b/l)^2 + \\ &\quad + (8/3)(b/l)^3]^{-1}. \end{aligned} \tag{4.60}$$

Если с торцов прямоугольника убрать полуокружности, то при вращении вокруг оси, параллельной l, получится круговой цилиндр длиной l и диаметром b, для которого

$$\begin{aligned} b_0/N_0 &= \pi b^2 l, \\ f &= 1 + [4(b/l)]^{-1}\,[1 - (1/2)(5 - \pi)(b/l) + (\pi/4)(b/l)^2]. \end{aligned} \tag{4.61}$$

Это то же самое, что и для вытянутого сфероцилиндра при $b/l \ll 1$.

Аналогичные расчеты были выполнены для некоторых выпуклых многогранников. В частности, для прямоугольного параллелепипеда с гранями l_1, l_2, l_3 [23]

$$b_0/N_0 = 4l_1l_2l_3,$$
$$f = 1 + (3/8)\{1 + [(l_1 - l_2)^2/(3l_1l_2)] + [(l_1 - l_3)^2/(3l_1l_3)] + [(l_2 - l_3)^2/(3l_2l_3)]\}. \qquad (4.62)$$

Следует отметить, что для жестких кубов $f = 1{,}375$, тогда как для жестких *параллельных* кубов мы должны были бы иметь $f = 1$ в соответствии с уравнением (4.6). По-видимому, это обусловлено тем, что вращательные степени свободы позволяют кубам распространяться в среднем на больший исключенный объем. Для правильного тетраэдра с длиной грани l [49, 50]

$$b_0/N_0 = (1/3)(2)^{1/2}l^3,$$
$$f = (1/4) + (9/4\pi)(6)^{1/2}\,\mathrm{arctg}\,(2)^{1/2} = 1{,}926, \qquad (4.63)$$

для правильного октаэдра с длиной грани l [49, 50]

$$b_0/N_0 = (4/3)(2)^{1/2}l^3,$$
$$f = (1/4) + (9/4\pi)(6)^{1/2}\,\mathrm{arctg}\,(2)^{1/2} = 1{,}330. \qquad (4.64)$$

Отметим, что при переходе от тетраэдров к кубам и октаэдрам f уменьшается до 1, приближаясь к предельной величине для сфер с увеличением числа поверхностей.

Рассмотренные общие модели могут быть улучшены добавлением силового поля вокруг жесткого центра. Такие модели «жестких центров» будут обсуждаться после краткого рассмотрения теории межмолекулярных сил.

4.4. ЭЛЕМЕНТАРНАЯ ТЕОРИЯ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИЛ

В принципе силы взаимодействия между атомами и молекулами можно определить на основании уравнения Шредингера с использованием борн-оппенгеймеровского разделения ядерного и электронного движений. Однако выполнить такие расчеты с достаточной степенью точности в общем случае в настоящее время не представляется возможным, за исключением самых простых систем, например для двух атомов водорода. Чтобы получить какой-то результат для произвольной системы, вместо точных расчетов необходимо выполнить довольно сложные теоретические приближения. Такие упрощенные теории не могут дать количественно точного результата, но они позволяют получить достаточно правильную качественную картину межмолекулярного взаимодействия. При этом оказывается, что некоторые из величин, которые входят в выражения, полученные на основании уравнения Шредингера, и которые трудно рассчитать теоретически с приемлемой точностью, достаточно легко определяются экспериментально. Примером таких величин являются поляризуемость, потенциал ионизации, дипольные моменты и т. д. Таким образом, даже грубое приближение к теории иногда оказывается весьма полезным тем, что позволяет установить связь между межмолекулярными силами и величинами, определяемыми экспериментально.

Обычно поступают следующим образом. На основе теории межмолекулярных сил устанавливается теоретически обоснованная форма силового взаимодействия между частицами, а значения параметров, которые входят в аналитическое выражение для потенциала взаимодействия, определяются обработкой экспериментальных данных по вириальным коэффициентам или некоторым другим величинам. В этом разделе дается краткое обоснование достаточно простых аспектов теории межмолекулярного взаимодействия.

Прежде всего следует отметить, что даже в том случае, если мы располагаем вычислительными машинами и можем рассчитать достаточно точно межмолекулярные силы непосредственно квантовомеханическими методами, создание приближенной теории межмолекулярных сил представляется весьма целесообразным. Причина этого состоит в том, что полный квантовомеханический расчет при всей своей сложности и трудоемкости позволяет получить лишь численную информацию применительно к конкретной системе частиц, и в этом состоит полезный выход такого расчета. Любая другая система рассматривается как совершенно новая задача, и все расчеты нужно проводить с самого начала. Приближенные методы дают очень грубые численные результаты, тем не менее они достаточно просты и позволяют понять физический смысл явления, скрытый при точных расчетах, производимых на основании тщательно разработанной теории.

Межмолекулярные силы удобно, хотя это и не совсем строго, разделить на три категории: дальнодействующие, короткодействующие и силы, действующие на средних расстояниях. Такая классификация обусловлена различием в математических методах, применяемых при расчете межмолекулярных сил. В целях иллюстрации этого утверждения атом или молекулу удобно рассматривать как стационарную систему точечных ядер, окруженную электронным облаком с отрицательным зарядом, распределяющимся в соответствии с законами квантовой механики. После того как это распределение найдено, силы взаимодействия между атомами и молекулами могут быть просто вычислены на основе классической электростатики (теорема Хеллманна—

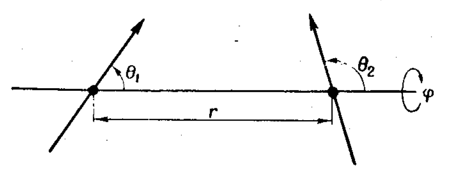
Фейнмана) [51]. Если две молекулы находятся достаточно далеко друг от друга и их электронные оболочки не могут перекрываться, то между ними возникают дальнодействующие силы. При сближении молекул электронные оболочки, несущие заряд, слегка касаются друг друга. Это случай промежуточных сил, действующих на средних расстояниях. И наконец, наступает момент значительного перекрытия электронных оболочек, когда возникают короткодействующие силы отталкивания.

Дальнодействующие силы

В том случае, когда две молекулы находятся достаточно далеко друг от друга, влияние одного электронного облака на другое мало, и в первом приближении им часто можно пренебречь. Возникающие при этом дальнодействующие силы могут быть найдены уже в первом приближении. Если же взаимным влиянием электронных оболочек нельзя пренебречь и силы взаимодействия зависят от величины вызванного им возмущения, то необходимо приближение второго порядка. С помощью этого приближения определяется величина вклада в дальнодействующие силы за счет искажения взаимодействующих электронных оболочек, которая в первом приближении принимается равной нулю.

Порядок приближения, в котором определяется тот или иной тип дальнодействующих сил, *не связан* с их важностью или величиной вклада. Так, например, определяемые во втором приближении силы могут быть более существенными по сравнению с силами, которые находятся в первом приближении. Во всяком случае, поскольку вносимое искажение достаточно мало, дальнодействующие силы могут быть скорректированы за счет учета свойств изолированных атомов или молекул. Таким образом, если распределение заряда не является сферически симметричным, то нейтральная молекула характеризуется статическим распределением заряда с ненулевыми мультипольными моментами (дипольным, квадрупольным, октапольным и т. д.). Тогда одна из составляющих дальнодействующих сил между двумя молекулами будет складываться из электростатического взаимодействия между соответствующими ненулевыми моментами. Другими словами, эта часть дальнодействующих сил определяется последовательным учетом диполь-дипольного, диполь-квадрупольного, квадруполь-квадрупольного и т. д. взаимодействий. При таком типе взаимодействия заряженных оболочек возникают и другие, так называемые индуцированные силы, которые являются силами второго порядка. Например, дипольный момент одной молекулы будет искажать распределение заряда другой молекулы, силовое поле которой может быть описано с помощью индуцированных дипольного, квадрупольного, октапольного и других моментов. Эти индуцированные моменты второй молекулы взаимодействуют затем с диполем первой молекулы и тем самым дают вклад в общее взаимодействие между этими двумя молекулами. В этом случае первая молекула поляризует вторую, и возникающие при этом индуцированные силы характеризуются величиной, которая называется поляризуемостью.

В качестве наглядного примера рассмотрим взаимодействие двух зарядов, распределенных по закону цилиндрической симметрии. В этом случае каждый мультипольный момент можно



Фиг. 4.5. Система координат для описания взаимного расположения двух цилиндрически симметричных молекул.

выразить через единичную скалярную величину и выражение для взаимодействия будет очень простым. Для молекул с произвольным распределением заряда мультипольные моменты с математической точки зрения являются компонентами тензора; в этом случае выражение для взаимодействия становится очень сложным. Такие выражения приведены в работах [6, 52—56], однако здесь мы их не воспроизводим, так как для современного уровня наших экспериментальных и теоретических знаний молекулярной структуры чаще всего достаточно задать для данного мультипольного момента вполне определенное значение. Используемая в дальнейшем система координат представлена на фиг. 4.5, а принятые обозначения приводятся ниже:

$$\left.\begin{aligned} c_1 &= \cos\theta_1, & c_2 &= \cos\theta_2, \\ s_1 &= \sin\theta_1, & s_2 &= \sin\theta_2, \\ c &= \cos(\phi_2 - \phi_1). \end{aligned}\right\} \qquad (4.65)$$

Диполь-дипольное взаимодействие есть

$$u(\mu, \mu) = -(\mu_1\mu_2/r^3)(2c_1c_2 - s_1s_2c), \qquad (4.66)$$

где μ_1 и μ_2 — дипольные моменты для двух распределений зарядов. Аналогично диполь-квадрупольное и квадруполь-квадрупольное взаимодействия определяются следующим образом:

$$u(\mu, \Theta) = (3/2r^4)\,[(\mu_1\Theta_2c_2 - \mu_2\Theta_1c_1)(3c_1c_2 - 2s_1s_2c) - \\ - \mu_1\Theta_2c_1 + \mu_2\Theta_1c_2], \qquad (4.67)$$

$$u(\Theta,\ \Theta)=(3/4)(\Theta_1\Theta_2/r^5)\left[1-5c_1^2-5c_2^2-15c_1^2c_2^2+\right.$$
$$\left.+2(s_1s_2c-4c_1c_2)^2\right], \tag{4.68}$$

где Θ_1 и Θ_2 — квадрупольные моменты двух распределений зарядов. Поскольку μ и Θ — постоянные моменты, уравнения (4.66)—(4.68) представляют собой вклад в энергию взаимодействия первого порядка. Мультипольные моменты определяются как интегралы (или суммы) по всему распределению зарядов. Для рассматриваемой модели это означает суммирование по всем точечным зарядам ядра и последующее интегрирование по всей поверхности отрицательно заряженного электронного облака. Обозначив эту комбинированную операцию как $\sum\int\ldots\rho\, d\mathbf{R}$ (где $\rho d\mathbf{R}$ — заряд элементарного объема $d\mathbf{R}$, положение которого определяется вектором $\mathbf{R}$ в системе координат, жестко связанной с молекулой), скалярные величины μ и Θ для цилиндрически симметричного распределения зарядов можно определить следующим образом:

$$\mu=\sum\int Z\rho\, d\mathbf{R}, \tag{4.69}$$

$$\Theta=\frac{1}{2}\sum\int(3Z^2-R^2)\rho\, d\mathbf{R}, \tag{4.70}$$

где за ось симметрии выбрана ось Z. В общем случае μ становится вектором (три компоненты), а Θ — тензором второго ранга (девять компонент); их формальное определение для общего случая приведено в работах [6, 55]. Следует отметить, что некоторые из принятых определений Θ отличаются друг от друга на множитель 2 [6].

Уравнения (4.66)—(4.68) для энергии взаимодействия справедливы и в классической и в квантовой механике. Различие состоит лишь в расчете моментов μ и Θ, причем эти моменты могут быть вычислены только квантовомеханическими методами, тогда как с помощью классической механики этого сделать нельзя. Другими словами, плотность заряда ρ должна быть найдена с помощью квантовомеханических расчетов. Практически такие расчеты трудно выполнить с желаемой точностью, поэтому предпочтение отдается экспериментальному определению моментов. Дипольный момент можно определить по диэлектрическим свойствам или, например, по эффекту Штарка в микроволновом спектре. Молекулярным дипольным моментам посвящена обширная литература; компактный обзор по этому вопросу приведен в работе Уэтерли и Уильямса [57]. Определить экспериментально квадрупольный момент гораздо сложнее. Для этого используются такие обусловленные давлением эффекты, как уширение микроволнового спектра и поглощение в инфракрасной части спектра. Обзор всех этих методов приводится в работе Букингема [55]. Около половины известных в настоящее время

значений молекулярных квадрупольных моментов было определено косвенным путем по их влиянию на макроскопические свойства (например, вириальные коэффициенты) за счет их вклада в межмолекулярные силы. Однако в большинстве случаев такие оценки не вполне надежны, так как взаимодействия других типов, дающие существенный вклад в межмолекулярные силы, могут быть не учтены в расчетах.

Рассмотренные выше силы первого порядка не учитывают возмущений в электронном облаке молекулы, вызываемых присутствием другой молекулы. Следовательно, они парно аддитивны, так как присутствие третьей молекулы не влияет на распределение зарядов двух взаимодействующих молекул.

Для следующего приближения необходимо учитывать возможное искажение заряженного облака молекулы из-за присутствия другой молекулы. В первом приближении однородное электрическое поле $\mathbf{E}$ индуцирует дипольный момент величиной αE в поляризуемой молекуле, где α — поляризуемость. Электрическое поле одной молекулы просто индуцирует дипольный момент во второй молекуле. Если поляризуемость молекулы неизотропна, то индуцируемый момент не параллелен создающему его полю и α есть в действительности тензор второго ранга. Для цилиндрических молекул, которые рассматриваются в качестве примера, тензор поляризуемости может быть выражен только через две независимые компоненты $\alpha_{\parallel}$ и $\alpha_{\perp}$, соответственно параллельные и перпендикулярные оси симметрии. Однако, как правило, силы второго порядка, включающие индуцированные моменты, гораздо меньше других сил. Поэтому разумно предположить, что достаточно точное приближение получается при использовании просто средней поляризуемости $\bar{\alpha}$, которая определяется как

$$\bar{\alpha}=(1/3)(\alpha_{\parallel}+2\alpha_{\perp}). \tag{4.71}$$

Постоянный дипольный момент молекулы индуцирует дипольный, квадрупольный и другие моменты более высокого порядка во второй молекуле, которые затем взаимодействуют с постоянными мультипольными моментами первой молекулы. Постоянный квадрупольный момент первой молекулы также может индуцировать дипольный, квадрупольный и моменты более высокого порядка в другой молекуле. Взаимодействие постоянного дипольного момента первой молекулы с индуцированным дипольным моментом второй молекулы можно описать следующим образом:

$$u(\mu,\ \mu_{\text{инд}})=-(1/2r^6)\left[\mu_1^2\bar{\alpha}_2(3c_1^2+1)+\mu_2^2\bar{\alpha}_1(3c_2^2+1)\right]. \tag{4.72}$$

Для того чтобы сохранить последовательность в использовании эффективной изотропной поляризуемости, представленной в виде

$\bar{\alpha}$, уравнение (4.72) необходимо усреднить по всем углам. В результате получается усредненный потенциал $\bar{u}$

$$\bar{u}(\mu, \mu_{\text{инд}}) = -(1/r^6)(\mu_1^2\bar{\alpha}_2 + \mu_2^2\bar{\alpha}_1). \tag{4.73}$$

Если первая молекула имеет одновременно постоянные дипольный и квадрупольный моменты, то последний может также взаимодействовать с индуцированным дипольным моментом второй молекулы. Кроме того, квадрупольный момент первой молекулы также индуцирует дипольный момент во второй молекуле, и взаимодействие последнего с постоянным диполем уменьшается с расстоянием аналогично тому, как это происходит в случае взаимодействия постоянного квадруполя с диполем, индуцируемым диполем. Эти два взаимодействия вместе дают выражение

$$u(\mu\Theta, \mu_{\text{инд}}) = -(12/r^7)(\mu_1\Theta_1\bar{\alpha}_2 c_1^3 + \mu_2\Theta_2\bar{\alpha}_1 c_2^3), \tag{4.74}$$

которое при усреднении по всем углам стремится к нулю. Существует также взаимодействие между постоянным квадруполем и индуцируемым им диполем

$$u(\Theta, \mu_{\text{инд}}) = -(9/8r^8)\left[\Theta_1^2\bar{\alpha}_2(s_1^4 + 4c_1^4) + \Theta_2^2\bar{x}_1(s_2^4 + 4c_2^4)\right]. \tag{4.75}$$

После усреднения по всем углам получаем

$$\bar{u}(\Theta, \mu_{\text{инд}}) = -(3/2r^8)(\Theta_1^2\bar{\alpha}_2 + \Theta_2^2\bar{\alpha}_1). \tag{4.76}$$

Взаимодействие диполя первой молекулы, индуцированного квадруполем второй молекулы, в зависимости от расстояния также изменяется как r^{-8}, однако о квадрупольной поляризуемости молекул известно так немного, что вряд ли имеет смысл приводить здесь соответствующее выражение. Несомненно существуют взаимодействия, обусловленные моментами более высокого порядка, когда энергия взаимодействия уменьшается с расстоянием быстрее, чем энергия рассмотренных выше взаимодействий. Однако имеется незначительное количество данных о коэффициентах, входящих в соответствующие выражения, и здесь они не приводятся.

Приближения более высокого порядка должны включать поляризуемость первой молекулы, *индуцированной* диполем второй молекулы, и т. д. Взаимодействия такого типа обусловливают силы, которые с достаточным основанием можно рассматривать как силы третьего порядка. Вероятно, они пренебрежимо малы, хотя Букингем и Попл [58] предложили учитывать их по крайней мере членом, пропорциональным $\mu^2\alpha^2/r^9$.

Экспериментальные значения $\bar{\alpha}$ достаточно легко и точно можно получить из измерений диэлектрической проницаемости или показателя преломления [57].

Индуцированные силы второго порядка, очевидно, не являются парно аддитивными, так как третья молекула в первых двух молекулах индуцирует собственный ряд моментов, которые будут взаимодействовать с имеющимися моментами. Некоторые из этих неаддитивных моментов обсуждались Далером и Гиршфельдером [59]. Однако этот эффект неаддитивности при усреднении по всем направлениям стремится к нулю [6]. По сравнению с другими индуцированные силы обычно имеют второстепенное значение, поэтому приведенные выше уточнения часто не принимаются во внимание.

Самыми существенными силами второго порядка являются не силы, обусловленные искажением электронных оболочек за счет взаимодействия между постоянными электрическими моментами, а силы, вызванные более тонким искажением распределения электронов в молекулах за счет их взаимодействия. Характер образующихся связей обусловлен механизмом кулоновского взаимодействия между электронами и ядрами двух молекул. В отличие от индуцированных сил эти силы существуют также и в случае взаимодействия сферически симметричных частиц, причем в этом смысле они являются универсальными. Фундаментальное квантовомеханическое объяснение природы этих сил с точки зрения электронных связей впервые было дано Лондоном [60]. Он отметил также, что электронные связи наиболее существенны для сил второго порядка, вызывающих рассеяние света. Эти силы обычно называются лондоновскими или дисперсионными силами. Ниже будет дано простое полуклассическое объяснение природы этих сил, которое не следует рассматривать как строгое. Такое объяснение оказывается полезным при физической интерпретации некоторых этапов математической обработки.

Рассмотрим заряженное электронное облако сферического атома, заданное средним по времени движением его электронов вокруг ядра. Усредненное движение электронов вокруг ядра сферически симметрично, однако в любой момент времени в какой-то области может произойти кратковременное скопление отрицательных зарядов, в результате чего образуется мгновенный дипольный момент атома. Этот мгновенный диполь индуцирует соответствующие дипольные моменты в соседних атомах, между которыми и происходит мгновенное взаимодействие. Мгновенный диполь любого атома при усреднении по времени обращается в нуль, а средняя энергия взаимодействия отлична от нуля, так как мгновенные и индуцируемые диполи находятся в одной фазе, или, другими словами, связаны друг с другом. Средняя энергия взаимодействия мгновенных диполей уменьшается с расстоянием по закону r^{-6}, т. е. так же, как и энергия, обусловленная взаимодействием постоянного и индуцированного диполей в соответст-

вии с уравнением (4.73). Аналогично можно рассмотреть моменты более высокого порядка. В соответствии с этим последующие члены в уравнении для энергии рассеяния будут представлять собой взаимодействия мгновенного диполя с индуцированным квадруполем и мгновенного квадруполя с индуцированным диполем, энергия которых убывает как r^{-8}. Полное выражение для энергии дисперсионного взаимодействия может быть записано в виде ряда по обратным степеням

$$u_{\text{рассеян}} = -(c'/r^6) - (c''/r^8) - (c'''/r^{10}) - \ldots, \qquad (4.77)$$

где c', c'', c''' и т. д. — положительные константы, зависящие от электронных свойств взаимодействующих атомов и от относительной ориентации молекул.

Такая интерпретация членов уравнения (4.77) в действительности хорошо согласуется с результатами квантовомеханических расчетов, в которых энергия дисперсионного взаимодействия вычисляется как вероятное значение возбужденной части оператора Гамильтона. Эта часть оператора складывается из кулоновских взаимодействий электронов и ядер одного атома с электронами и ядрами другого атома. Если далее эти кулоновские составляющие разложить в ряд Тейлора и сгруппировать члены, то в результате получится ряд, содержащий явно выраженные части диполь-дипольного, диполь-квадрупольного и т. д. взаимодействий. Это обстоятельство не должно вызывать удивления, так как разложенная в ряд возбужденная часть оператора по своей природе является чисто электростатической, а потому и все разложение будет представлять собой мультипольное разложение классической электростатики. Если вероятные значения квантовомеханических величин усреднить по времени, то получится полуклассическое описание.

Уравнение для дисперсионной энергии в виде (4.77) выводится достаточно просто, причем основная трудность состоит в численном определении его коэффициентов. Точные квантовомеханические расчеты были выполнены, вероятно, только в случае систем, состоящих из атомов водорода или гелия [61]. Для сложных систем атомов и молекул необходимо несколько приближений. Одним из самых простых приближений является идеализированная модель атома или молекулы, для которой все необходимые величины можно легко вычислить и оценить на основании некоторых экспериментально определяемых величин, в частности из измерений поляризуемости. Например, для этих целей можно использовать гармонический осциллятор [6, 60, 62] или флуктуационные модели [63].

Применительно к системе из двух осцилляторов с характеристическими частотами ν_1 и ν_2 формулы коэффициентов в выражении для дисперсионной энергии можно записать следующим образом [64]:

$$c' = (3h/2)\,\alpha_1\alpha_2\nu_1\nu_2(\nu_1+\nu_2)^{-1}, \qquad (4.78)$$

$$c'' = (45/8)(h^2/e^2)\,\alpha_1\alpha_2\nu_1\nu_2\,[\alpha_1\nu_1(2\nu_1+\nu_2)^{-1} + \alpha_2\nu_2(\nu_1+2\nu_2)^{-1}], \qquad (4.79)$$

$$c''' = (315/16)(h^3/e^4)(\alpha_1\alpha_2)^2(\nu_1\nu_2)^2(\nu_1+\nu_2)^{-1} \text{ и т. д.}, \qquad (4.80)$$

где e — заряд электрона, α_1 и α_2 — поляризуемости. Результат получен в предположении, что каждый осциллятор содержит только один электронный заряд. Обобщение на случай осциллятора, который содержит f зарядов, совершающих колебания с одинаковой частотой ν, дает следующий результат [6]:

$$c' = (3/4)\,\alpha^2 h\nu, \qquad (4.81)$$

$$c'' = (15/4)(1/fe^2)\,\alpha^3(h\nu)^2, \qquad (4.82)$$

$$c''' = (315/32)(1/fe^2)^2\alpha^4(h\nu)^3 \text{ и т. д.} \qquad (4.83)$$

В приведенных выражениях f — сила осциллятора, определяемая из экспериментальных данных по показателю преломления как функция частоты (кривая дисперсии) или из данных по спектру поглощения.[1] В случае отсутствия таких экспериментов f можно оценить из рассмотрения самой модели осциллятора [6]:

$$f = \alpha m_e \nu/\hbar, \qquad (4.84)$$

где m_e — масса электрона. Характеристическая частота ν, появившаяся во всех предыдущих формулах, может быть вычислена в предположении, что $h\nu$ — средняя энергия возбуждения, приблизительно равная ионизационному потенциалу. Если среднюю поляризуемость $\bar{\alpha}$ определить в соответствии с уравнением (4.71), то полученные формулы можно будет использовать и в случае несферических молекул.

Аналогичные результаты применительно к более сложным моделям могут быть получены при условии более конкретных допущений в расчетах. Этому вопросу посвящен обзор, сделанный Питцером [65], в котором проводится также детальное обсуждение результатов ранних работ. По теории возмущений второго порядка в общем случае может быть получен следующий результат [6, 60]:

$$c' = \frac{3}{2}\frac{e^4\hbar^4}{m_e^2}\sum_{i,\,j\neq 0}\frac{f_{1i}f_{2j}}{(E_{10}-E_{1i})(E_{20}-E_{2j})(E_{10}+E_{20}-E_{1i}-E_{2j})}, \qquad (4.85)$$

[1] В классическом случае величина f дает эффективное число электронов, колеблющихся с характеристической частотой ν. См. русский перевод [3], стр. 678. — *Прим. ред.*

где E — энергии электронных состояний атомов 1 и 2; f — силы соответствующих дипольных осцилляторов.

В случае нескольких атомов можно достаточно точно оценить энергию и силы осцилляторов при условии разумного сочетания экспериментальных и теоретических данных. Путем прямого суммирования в соответствии с уравнением (4.85) получаются точные значения c' [6, 66], причем для большинства случаев в приближениях более высокого порядка нет необходимости. Действительно, если основной вклад в сумму ряда реализуется в узком диапазоне энергий, то их точные значения, входящие в знаменатель членов ряда (4.85), можно заменить усредненными характеристическими величинами, вынести за знак суммы общие члены, не зависящие от индексов суммирования, и образовавшийся ряд просуммировать. В результате получается замкнутое выражение (этот метод называется приближением Унзольда или замкнутым приближением). В случае удачной оценки упомянутых выше членов получаются достаточно точные значения c' [67].

Другой метод состоит в том, что сначала производится точный расчет одного или двух членов ряда, дающих наибольший вклад в сумму, а к оставшейся части ряда применяют метод замкнутого приближения [68]. К сожалению, недостаток сведений о силах осцилляторов и связанных с ними величинах не позволяет использовать эти методы для большинства атомов и молекул, что приводит к необходимости в следующих упрощающих предположениях. Сначала используют замкнутое приближение, т. е. когда лишь один член ряда вносит существенный вклад в сумму. После этого силы и энергию осциллятора выражают приближенно через экспериментальные значения поляризуемости, числа эквивалентных электронов на подоболочке или диамагнитной чувствительности. Одно из таких выражений для c' можно записать следующим образом:

$$c' = (3/2)\,\alpha_1\alpha_2\bar{E}_1\bar{E}_2\,(\bar{E}_1+\bar{E}_2)^{-1}, \qquad (4.86)$$

где $\bar{E}_1$ и $\bar{E}_2$ — средние характеристические значения энергии атомов 1 и 2. Впервые эта формула была выведена Лондоном в предположении, что энергии $\bar{E}_1$ и $\bar{E}_2$ приблизительно равны энергиям ионизации. Однако не так давно было высказано предположение о том, что $\bar{E}$ может быть примерно в 2 раза больше энергии ионизации [65]. Приведенная выше формула будет эквивалентна аналогичной формуле для гармонического осциллятора, если заменить в ней $\bar{E}$ на $h\nu$. Слейтер и Кирквуд вместо теории возмущений использовали вариационный метод и получили следующий результат:

$$c' = (3/2)\,(e\hbar/m_e^{1/2})\,\alpha_1\alpha_2\,[(\alpha_1/N_1)^{1/2}+(\alpha_2/N_2)^{1/2}]^{-1}, \qquad (4.87)$$

где N_1 и N_2 — числа электронов на внешних подоболочках атомов 1 и 2. По сравнению с уравнением (4.86), которое дает заниженные результаты, уравнение (4.87) позволяет получить очень точные результаты [66]. Для повышения точности результатов иногда используются полуэмпирические уравнения, включающие $\bar{E}_1$ и $\bar{E}_2$ или N_1 и N_2 [65]. И наконец, формула Кирквуда—Мюллера имеет вид

$$c' = 6m_ec^2\alpha_1\alpha_2\,[(\alpha_1/\chi_1)+(\alpha_2/\chi_2)]^{-1}, \qquad (4.88)$$

где c — скорость света, а χ_1 и χ_2 — диамагнитная чувствительность на атом. При расчете по этой формуле получаются завышенные результаты.

Несмотря на то что формулы Лондона (4.78) и (4.86) не очень точны в своей основе, они включают полезные соотношения, которые могут быть более точными. Например, если известен коэффициент c' для взаимодействий 1—1 и 2—2, то его значение для взаимодействия 1—2 может быть оценено из уравнения (4.86) следующим образом:

$$c'_{12} = (c'_{11}c'_{22})^{1/2}\,[2\,(\bar{E}_1\bar{E}_2)^{1/2}/(\bar{E}_1+\bar{E}_2)] \approx (c'_{11}c'_{22})^{1/2}. \qquad (4.89)$$

Окончательный результат следует из того, что для большинства атомов и молекул $\bar{E}_1$ и $\bar{E}_2$ не очень сильно отличаются друг от друга. Зависимость c' от ориентации применительно к случаю цилиндрически симметричных молекул может быть получена на основе модели гармонического осциллятора. В случае когда характеристические частоты, параллельные и перпендикулярные оси симметрии молекулы, одинаковы, зависимость c'_{12} от ориентации определяется выражением [69]

$$c'_{12} = \bar{c}'_{12}\,[1-(1/2)(\varkappa_1+\varkappa_2)+(3/2)\,\varkappa_1(1-\varkappa_2)\,c_1^2 + (3/2)\,\varkappa_2(1-\varkappa_1)\,c_2^2+(3/2)\,\varkappa_1\varkappa_2\,(s_1s_2c-2c_1c_2)^2], \qquad (4.90)$$

где $\bar{c}'_{12}$ — значение c'_{12}, усредненное по всем направлениям; c_1, c_2, s_1, s_2 и c — сокращенные обозначения косинусов и синусов, определенных в уравнении (4.65); $\varkappa_1$ и $\varkappa_2$ — анизотропия поляризуемости, определяемая как

$$\varkappa = (\alpha_\parallel - \alpha_\perp)/(\alpha_\parallel + 2\alpha_\perp). \qquad (4.91)$$

Анизотропия поляризуемости может быть определена экспериментально по измерениям рассеяния света или керр-эффекта [57].

Дисперсионные энергии второго порядка являются парно аддитивными [6], но, как впервые указывалось в работе [70], при расчетах возмущения третьего порядка появляются силы тройного столкновения. Теория возмущений высших

порядков вскрывает силы многократного взаимодействия со все большим числом сталкивающихся частиц, как это показал Бейд [62], используя модель гармонического осциллятора (модель Друде). Обзор работ, посвященных этому вопросу, приводится в статье Кихары [71]. В частности, он получил выражение, позволяющее рассчитать вклад дипольной дисперсионной энергии в общую неаддитивную энергию трех частиц:

$$\Delta u_{3,\,\text{дисп}} = \nu' (r_{1\,2} r_{1\,3} r_{2\,3})^{-3} (3c_1 c_2 c_3 + 1), \qquad (4.92)$$

где Δu_3 — величина, определяемая из уравнения (2.75); ν' — постоянная (не путать с частотой осциллятора); c_1, c_2 и c_3 — косинусы внутренних углов треугольника, образованного тремя молекулами. Применительно к модели гармонического осциллятора постоянная ν' находится достаточно просто [71]:

$$\nu' = (3/4)\,\alpha c', \qquad (4.93)$$

где α — поляризуемость, а c' — коэффициент члена r^{-6} в выражении для дисперсионной энергии при взаимодействии двух частиц. Эта составляющая $u_{\text{дисп}}$ невелика, однако пренебречь ею нельзя потому, что, как уже отмечалось в разд. 2.5, она вносит определенный вклад в третий вириальный коэффициент. Следует отметить, что если одна из трех молекул очень велика, то эффект неаддитивности может оказаться очень важным [72].

Эффект неаддитивности имеет место и при рассмотрении возмущений второго порядка в том случае, когда электронные оболочки двух молекул перекрываются [73]. Все представленные выше результаты для дальнодействующих сил в действительности справедливы лишь в пределе при очень больших расстояниях. Это объясняется двумя причинами. Во-первых, в выводах используется простое произведение волновых функций без обмена; во-вторых, мультипольное разложение, используемое для возмущенной части оператора Гамильтона, справедливо лишь для точек пространства, расположенных вне области распределения заряда.

Вторая причина приводит к аналогичным ограничениям и в случае классического рассмотрения. Однако, если несколько ослабить второе условие, в выражении для энергии взаимодействия появляются члены рассеяния первого порядка, быстро убывающие с расстоянием. Применяемые для описания энергии взаимодействия ряды по обратным степеням r, явные выражения для нескольких первых членов которого только что были рассмотрены, в действительности расходятся как для энергий второго порядка [74] (дисперсионные и индукционные взаимодействия), так и для энергий первого порядка [75] (взаимодействия между постоянными мультиполями). Это расхождение объясняется не только использованием мультипольного разложения в области

пространства, где оно неприменимо, но и собственно фундаментальными свойствами степенных рядов [75, 76]. По-видимому, истинная причина такого поведения связана с исчезновением членов ряда, изменяющихся экспоненциально с r. При разложении по обратным степеням r экспоненциальные члены будут потеряны или убывают до нуля быстрее, чем любой ряд по обратным степеням (например, асимптотические ряды для таких функций тождественно равны нулю). Исчезновение экспоненциальных членов в конечном счете приводит к расходимости всего выражения [77]. Таким образом, для случая дальнодействующих сил разложения по обратным степеням r являются асимптотическими. Они удобны и точны при больших r, но неприемлемы для промежуточных и малых значений r.

В заключение следует отметить, что к настоящему времени накоплена значительная информация по дальнодействующим силам, и существующие асимптотические представления справедливы при больших значениях r. Однако точные теоретические расчеты коэффициентов разложения применительно к системе сложных атомов и молекул совершенно невозможны.

Короткодействующие силы

В отличие от дальнодействующих сил о силах, возникающих на малых расстояниях, имеется сравнительно мало данных. Несмотря на то что природа этих сил более или менее ясна, теоретические расчеты оказываются либо неточными, либо слишком сложными для их практического использования. В случае когда два атома или две молекулы находятся настолько близко друг к другу, что их электронные оболочки перекрываются, в соответствии с принципом Паули происходит их искажение. Аналогичный эффект вызывается и кулоновскими силами, однако он принадлежит к числу вторичных эффектов. Если атомы первоначально имели заполненные электронные оболочки, то после сближения электроны препятствуют сближению атомов друг с другом, что приводит к увеличению плотности заряда в области, расположенной между атомами. В результате заряды ядер экранируются, вследствие чего будет происходить взаимное отталкивание атомов. Если атомы не имели заполненной электронной оболочки, то увеличение плотности заряда между ними может происходить за счет спаривания электронов, приводящего к образованию химической связи. Таким образом, короткодействующие силы отталкивания атомов и молекул имеют ту же природу, что и химическая связь. Короткодействующие силы часто называют перекрывающимися или валентными силами. Они называются также обменными силами из-за применяемого обычно математического метода, в соответствии с которым строится приближенная волновая

функция, удовлетворяющая принципу Паули (принципу симметрии).

Короткодействующие силы появляются в расчетах возмущений первого порядка. К сожалению, для того чтобы составить приближенную волновую функцию, удовлетворяющую принципу Паули, указанные расчеты необходимо проводить для каждого электрона отдельно, вследствие чего процедура вычисления становится очень сложной. С помощью общих рассуждений можно установить, что окончательное выражение для энергии взаимодействия представляет собой произведение экспоненциальных членов и полиномов по степеням r. Самой простой функцией, удовлетворительно описывающей такое поведение, является экспонента, в связи с чем энергию обмена первого порядка часто представляют следующим образом:

$$u_{\text{обм}} = A \exp(-ar), \tag{4.94}$$

где A и a — постоянные. Эмпирическими расчетами показано, что с помощью такого выражения $u_{\text{обм}}$ может быть достаточно точно представлена в широком диапазоне изменения r. В большинстве приближенных расчетов в экспоненту входят эффективные величины ядерных зарядов (орбитальные экспоненты). Рассмотрим формулы, представляющие собой правило комбинирования, позволяющее вычислить постоянную a для взаимодействия 1—2, если известны значения этой постоянной для взаимодействий 1—1 и 2—2 [78]:

$$a_{12} = \frac{1}{2}(a_{11} + a_{22}). \tag{4.95}$$

Совсем недавно проблема была изучена теоретически с точки зрения строения атома. При этом исследовалось изменение энергии обмена в зависимости от r (начиная с $r=0$), которая предполагает следующую форму уравнения [79, 79а]:

$$u_{\text{обм}} = (Z_1 Z_2 / r) P(r) \exp(-ar), \tag{4.96}$$

где Z_1 и Z_2 — заряды ядер атомов; $P(r)$ — слабо изменяющаяся функция r. Более сложные формы уравнения были предложены в работе [80], но большинство из них слишком сложны и имеют очень много переменных параметров, чтобы оказаться практически полезными при расчете свойств газа. В случае простой экспоненты (4.94) правило комбинирования постоянных A записываются следующим образом:

$$A_{12} = (A_{11} A_{22})^{1/2}. \tag{4.97}$$

Из соображений математического удобства в соответствующих расчетах свойств газа $u_{\text{обм}}$ принимается иногда в виде члена от обратной степени

$$u_{\text{обм}} \approx B / r^n, \tag{4.98}$$

где B и n — постоянные. Эмпирически это часто дает удовлетворительные результаты, но не имеет никакой теоретической основы. Правила комбинирования постоянных (4.98) могут быть построены аналогично приведенным выше (4.95) и (4.97)

$$n_{12} = \frac{1}{2}(n_{11} + n_{22}), \quad B_{12} = (B_{11} B_{22})^{1/2}. \tag{4.99}$$

Для некоторых случаев эти правила были проверены экспериментально по рассеянию быстрых молекулярных пучков в газах [81].

Было сделано несколько попыток упрощения математических расчетов при определении короткодействующих сил. Для этого было предложено использовать мультипольные разложения для получаемых молекулярных интегралов [82] и несколько упрощенных моделей, в том числе модели дельта-функции [83], статистические модели [84, 84а] и полуклассические модели электронных оболочек [85]. Каждое из предложений позволяет добиться частичного успеха на определенном этапе. Однако следует отметить, что в общем короткодействующие силы в настоящее время изучены гораздо меньше, чем дальнодействующие.

На примере хорошо известного явления насыщения химической валентности видно, что обменные силы первого порядка вообще не могут быть парно аддитивными. Однако если все атомы имеют замкнутые электронные оболочки, которые не очень сильно перекрываются, то самое простое приближение первого порядка (приближение валентных связей идеальных пар) устанавливает аддитивность энергии. Этот вывод подтверждается подробными расчетами взаимодействия трех атомов гелия [86, 86а]. Заметные эффекты неаддитивности имеют место лишь на небольших расстояниях. Для расчета эффектов тройного взаимодействия по сравнению с энергией парных взаимодействий использовались модель Гаусса с одним электроном [87] и модели дипольного искажения [87а]. Эффекты неаддитивности в данном случае дают вклад в третий вириальный коэффициент.

Простой результат, полученный в приближении парной аддитивности энергии обмена первого порядка между атомами, легко обобщить на случай многоатомных молекул и получить информацию по зависимости энергии обмена от ориентации. В соответствии с идеально-парным приближением полная энергия взаимодействия получается в результате суммирования энергий взаимодействия между всеми парами атомов двух молекул. Тогда угловая зависимость полной энергии взаимодействия дается неявно в виде зависимости расстояния между атомами от относительной ориентации двух молекул; при этом расстояние между центрами масс молекул остается фиксированным. Эта основная идея была предложена Эйрингом [88], который использовал ее для объяснения затрудненного вращения молекул в этане.

Сравнительно недавно Салем [88a] детально изучил условия, при которых эта модель справедлива. Неявная зависимость энергии взаимодействия от относительной ориентации неудобна для многих последующих расчетов. Для того чтобы сделать ее явной, обычно используют разложение в ряд по сферическим функциям [89]. В случае двух линейных симметричных молекул такой метод дает следующий результат [58, 89]:

$$u_{\text{обм}} = \bar{u}_{\text{обм}} \left[1 + f(r)\left(3c_1^2 + 3c_2^2 - 2\right) + \ldots\right], \qquad (4.100)$$

где $\bar{u}_{\text{обм}}$ — энергия, усредненная по всем направлениям; $f(r)$ — некоторая функция r; c_1 и c_2 — косинусы, определяемые уравнением (4.65). В самом простом случае $f(r)$ выбирается в виде постоянной; в результате получается уравнение (2.133), которое использовалось в работах Ван Чанга.

Силы, действующие на промежуточных расстояниях

Как уже отмечалось, дальнодействующие силы появляются в расчетах второго порядка с антисимметричными (простое произведение) волновыми функциями, а короткодействующие силы — в расчетах первого порядка с симметричными волновыми функциями. На некоторых промежуточных расстояниях два вычисленных значения энергии могут быть сравнимы по величине, но вряд ли их можно просто сложить вместе, так как они были получены в результате несовместимых расчетов. Совместимый расчет должен использовать достаточно симметричную волновую функцию и продолжаться по крайней мере до второго порядка. Он даст новый ряд членов энергии, которые обычно называются обменными членами второго порядка. Эти члены не имеют существенного значения при небольших расстояниях по сравнению с обменом первого порядка и достаточно быстро уменьшаются с увеличением расстояния по сравнению с дисперсионной энергией. Однако при промежуточных расстояниях обменные силы второго порядка не являются пренебрежимо малыми. Существование таких членов впервые было отмечено Эйзеншитцем и Лондоном и затем рассматривалось в работе Маргенау [90]. Маргенау отметил также, что основной причиной неудачи ряда для дисперсионной энергии (4.77) при промежуточных расстояниях r является отрицание симметрии в рассматриваемых волновых функциях. Мультипольное разложение гамильтониана также становится неудовлетворительным при промежуточных r, однако вместо полного гамильтониана можно использовать «однопольное» приближение [69, 91]. Если обменные члены второго порядка рассматривать отдельно, то, как и в случае членов первого порядка, они часто аппроксимируются одной экспонентой [90, 92]. Тем не менее расчет их исключительно сложен, и поэтому

самой сложной системой, рассмотренной до настоящего времени, являются два атома гелия.

Несколько расчетов простых систем показали, что теория возмущений второго порядка при правильно выбранных симметричных волновых функциях дает достаточно точные значения энергии [76, 93]. Однако из-за математических трудностей такие расчеты никогда не проводились для систем, которые были бы сложнее атомов гелия. С помощью метода, дающего почти такие же хорошие результаты, в исследуемую волновую функцию включали несколько корректирующих членов, выбранных с тем, чтобы удовлетворить r^{-6} дисперсионной энергии при предельно больших r, и после этого проводили вариационные расчеты [94]. Этот метод, обеспечивающий совместимые расчеты во всем интервале r, применялся к водороду [94] и гелию [92, 95], но распространить его на более сложные атомы, по-видимому, трудно.

Вопросы, связанные с межмолекулярными силами, являются модной темой и широко изучаются физиками и химиками. Тем не менее представленный краткий обзор должен быть вполне удовлетворительным. Более детальные сведения можно получить в работах [6, 65, 79a, 96—100].

4.5. ОБЗОР НАИБОЛЕЕ РАСПРОСТРАНЕННЫХ МОДЕЛЕЙ ПОТЕНЦИАЛОВ И РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ИХ ПРАКТИЧЕСКОМУ ИСПОЛЬЗОВАНИЮ

В предыдущем разделе был приведен обзор ряда теоретических результатов по межмолекулярным силам. Используя эти результаты, попытаемся построить модели потенциалов, которые достаточно правильно отражают поведение реальных межмолекулярных сил и вместе с тем довольно просты для их математического описания. До самого последнего времени эти условия были почти несовместимы, однако применение быстродействующих ЭЦВМ сделало возможными расчеты прямым численным интегрированием по крайней мере второго вириального коэффициента. Эти расчеты настолько просты, что не нуждаются в математическом упрощении. Применение ЭЦВМ до некоторой степени решило одну проблему, но, к сожалению, при этом возникла другая, более важная проблема. Она состоит в том, что почти бесполезно рассматривать потенциалы с двумя или тремя (независимо выбираемыми) параметрами. В этом случае экспериментальные данные не позволяют получить надежную информацию о параметрах для слишком гибких потенциалов. Например, с помощью потенциала, содержащего четыре свободно варьируемых параметра, безусловно, можно воспроизвести все измеренные значения вириальных коэффициентов с погрешностью, не превышающей ошибку эксперимента, однако неприятность состоит в том, что

параметры не будут хорошо определены. Другими словами, один или два параметра могут быть выбраны совершенно произвольно, а экспериментально измеренные значения будут воспроизводиться за счет подгонки оставшихся параметров. Отсюда следует, что использование моделей с большим числом варьируемых параметров приводит к бессмысленному математическому описанию экспериментальных данных.

Обычный путь построения модели межмолекулярных сил заключается в формальной записи нескольких теоретических членов, приведенных в предыдущем разделе. Основная идея состоит в том, что последовательно включаются члены, дающие максимальный эффект без использования большого числа параметров. Формальное сложение нескольких теоретически обоснованных членов при получении модели может показаться нецелесообразным, но, как показала практика, такой метод дает замечательные результаты, не имея большого общего смысла.

Рассмотрим основные модели потенциалов, укажем, где и для каких моделей получены таблицы значений вириальных коэффициентов, и обсудим математические приемы их вычисления.

Объем настоящей книги не позволяет привести все наиболее важные таблицы значений. По этой причине приводятся лишь коэффициенты разложения, необходимые для расчета некоторых весьма полезных величин, определение которых на основе прямого табулирования результатов невозможно. В виде исключения таблицы приведены только в тех случаях, когда оригинальные работы опубликованы в малодоступных изданиях. Все модели удобно разделить на две категории: модели центральных сил и модели сил, зависящих от ориентации частиц. Третья категория, названная псевдоцентральными силами, включает модели, построенные с целью отображения зависящих от ориентации взаимодействий, однако метод их математической обработки соответствует моделям центральных сил.

Модели с центральным взаимодействием

1. Потенциал Леннарда-Джонса (n — 6). Среди потенциалов данного типа это самый известный потенциал. Его можно представить как сумму членов, описывающих дальнодействующие и короткодействующие силы. Для дальнодействующих сил преобладающим является член r^{-6} в выражении для дисперсионной энергии, а короткодействующие силы отталкивания аппроксимируются членом r^{-n} по аналогии с (4.98).

Леннард-Джонс эмпирически установил, что наиболее удовлетворительные результаты, описывающие второй вириальный коэффициент, получаются при значениях n от 8 до 14. Другими словами, из трех параметров один может быть выбран почти

произвольно. В подавляющем большинстве случаев выбирается значение $n=12$. Вероятно, это обусловлено тем, что в таком случае достигается некоторое математическое упрощение в выкладках вследствие того, что один показатель степени в 2 раза больше другого. На практике довольно часто используется также значение $n=9$.

Потенциал (n — 6) стал особенно популярен после того, как Леннард-Джонс проинтегрировал выражение для второго вириального коэффициента с помощью быстросходящегося степенного ряда, позволяющего получить достаточно хорошие результаты даже при использовании небольших настольных счетных машин. Это обстоятельство явилось немаловажным в период, предшествовавший бурному развитию ЭВМ. Модель потенциала оказалась успешной и широко используется до сих пор. Математическая сторона метода, использованного Леннардом-Джонсом при вычислении интеграла, уже обсуждалась (стр. 187). Тот же метод можно применять для определения квантовых поправок, обсуждавшихся в разд. 2.7. Общий результат в безразмерном виде записывается следующим образом:

$$B(T)/b_0 \equiv B^* = B^*_{\text{класс}} + (\Lambda^*)^2 B^*_1 + (\Lambda^*)^4 B^*_2 + + (\Lambda^*)^6 B^*_3 + \ldots + (\Lambda^*)^3 B^*_{\text{идеальн}}, \qquad (4.101)$$

где $b_0 = (2\pi N_0/3)\sigma^3$ — обозначение, введенное для потенциалов подобного типа (стр. 187). Приведенное уравнение совпадает с уравнением (2.114), записанным в безразмерном виде с безразмерным квантовомеханическим параметром Λ^*, определяемым как

$$(\Lambda^*)^2 = h^2/(2\mu\varepsilon\sigma^2) = 2\pi T^* (\lambda/\sigma)^2, \qquad (4.102)$$

где λ — длина тепловой волны де Бройля и μ — приведенная масса пары молекул. Использование μ делает это выражение ценным также для второго вириального коэффициента B_{12} бинарной смеси.

Выражение для $B^*_{\text{идеальн}}$ в соответствии с уравнением (2.119) имеет вид

$$B^*_{\text{идеальн}}\binom{BE}{FD} = \mp (3/32)\,\pi^{-5/2}(2s+1)^{-1}(1/T^*)^{3/2} f(\lambda). \quad (4.103)$$

Соответствующие разложения для B^*_i, получаемые также по методу Леннарда-Джонса, можно представить в виде

$$B^*_i = \sum_{j=0}^{\infty} \beta_j^{(i)}(n,\ 6)\,(1/T^*)^{[j(n-6)+3+(n-2)i]/n}, \qquad (4.104)$$

где

$$\beta_j^{(i)}(n,\ 6)=(-1)^{i+1}(n/6)^{(3-2i)/(n-6)}(3/n)(4\pi^2)^{-i}(n/6)^j\times$$
$$\times[J_j^{(i)}/j!]\,[6/(n-6)]^{[j(n-6)+3-2i]/n}\,\Gamma[(6j-3+2i)/n]. \qquad (4.105)$$

Здесь $J_j^{(i)}$ — полином от n и j, предложенный Кихарой [44, 45]. В случае $i=0$ получается классический результат, для которого уравнение (4.105) становится эквивалентным уравнению (4.50). Подробные таблицы значений $B^*_{\text{класс}}$, рассчитанных по уравнению (4.104), приведены в работе [101][1] для $n=9$ и в работе [102] для $n=12$. Эти таблицы включают также две или три производные $B^*_{\text{класс}}$ по температуре, которые можно использовать для расчета других термодинамических функций, например коэффициента Джоуля—Томсона. Значения $B^*_{\text{класс}}$ для $n=18$ приведены в виде таблиц вместе с первой производной [103]. Случай $n=\infty$ соответствует потенциалу Сюзерленда; таблицы $B^*_{\text{класс}}$ для этого случая даются в [104] как предел потенциала exp (—6). Обширные таблицы $B^*_{\text{класс}}$, правда без производных по температуре, рассчитаны по уравнению (4.104) в работе [105] для n от 8 до 150. Поскольку уравнение (4.104) плохо сходится при T^* ниже 0,3 или 0,5, целесообразно применять различные математические методы. Для $n=12$ Эпштейну и Ро [41] удалось выразить $B^*_{\text{класс}}$ с помощью вырожденной гипергеометрической функции и получить выражения, на основании которых были получены таблицы значений для малых T^*. Для $n=9$ Ро, Эпштейн и Пауэрс [41а] выразили $B^*_{\text{класс}}$ через бесселевы функции мнимого аргумента плюс небольшой поправочный член и использовали это выражение при расчете таблиц для малых T^*. Некоторые из этих методов обсуждались в общем виде Носановым и Майером [42].

Достаточно полные таблицы первых двух квантовых поправок B_1^* и B_2^* и их первых двух производных по температуре были подготовлены для $n=12$ Мичельсом [106]. Для расчетов в низкотемпературной области [41, 42] он использовал выражения, содержащие сходящуюся гипергеометрическую функцию. Для $n=9$ несколько значений квантовых поправок B_i^* было рассчитано Кихарой, Мидзуно и Шидзуме [44, 45]. Эти авторы дают коэффициенты разложения $\beta_j^{(i)}$, с помощью которых без особых трудностей могут быть вычислены B_i^* при условии, что T^* не слишком малы. В табл. 4.1 приведены коэффициенты для $n=9$ (соответствующие коэффициенты для $n=12$ приведены в виде таблиц Хаберландом [107]). Высокотемпературные асимптотические разложения для $B^*_{\text{класс}}$ и B^*_1 применительно к потенциалу Леннарда-Джонса (n — $^1/_2n$) обсуждаются в работе Чена, Хендерсона и Дэвисона [108].

[1] В этой работе для определения b_0 вместо σ используется r_m.

Таблица 4.1

Коэффициенты разложения квантовых поправок ко второму и третьему вириальным коэффициентам для потенциала Леннарда-Джонса (9—6) уравнений (4.104) и (4.112)

j	$10^2\beta_j^{(1)}$	$10^3\beta_j^{(2)}$	$10^4\beta_j^{(3)}$	$\gamma_j^{(1)}$
0	6,750	—0,860	0,672	—1,172
1	2,632	—1,998	2,237	+1,045
2	3,970	—3,511	4,809	0,4448
3	4,306	—4,843	7,901	0,6666
4	4,088	—5,694	10,843	0,9221
5	3,547	—5,951	13,015	1,095
6	2,874	—5,676	14,061	1,165
7	2,201	—5,024	13,944	1,138
8	1,608	—4,179	12,867	1,046
9	1,127	—3,293	11,166	0,911
10	0,762	—2,478	9,181	0,763
11	0,498	—1,788	7,199	0,62
12	0,317	—1,243	5,411	0,49
13	0,195	—0,835	3,913	
14	0,117	—0,545	2,734	
15	0,070	—0,345	1,849	
16	0,040	—0,214	1,215	
17	0,023	—0,129	0,775	
18	0,012	—0,075	0,482	
19	0,007	—0,044	0,295	
20	0,003	—0,024	0,176	

Асимптотические выражения для B_i^* при высоких и низких температурах представляют определенный интерес. При высоких температурах член r^{-n} является доминирующим, и потенциал (n — 6) ведет себя подобно точечному центру отталкивания, как уже упоминалось в разд. 4.3; асимптотическая форма представлена первым членом уравнения (4.105). Поведение потенциала при низких температурах более интересно и может быть найдено из асимптотической формы сходящейся гипергеометрической функции [41, 106]. Это разложение можно представить следующим образом:

$$B_i^*=(T^*)^{2i-1/2}\exp(1/T^*)\sum_{k=0}^{\infty}\alpha_k^{(i)}(n,\ 6)(1/T^*)^k, \qquad (4.106)$$

где $\alpha_k^{(i)}(n, 6)$ — коэффициенты, приведенные в работах Эпштейна [41б] и Мичелса [106]. Экспоненциальный член напоминает температурную зависимость константы химического равновесия. Это значит, что при низких температурах второй вириальный коэффициент можно удобно выразить через константу равновесия для димерного образования, как уже обсуждалось в разд. 2.9. Основной член уравнения (4.106) для $B^*_{\text{класс}}$ можно легко получить, предполагая, что газ представляет собой идеальную смесь мономеров и димеров, и рассчитать константу химического равновесия для димеризации в приближении жесткого ротатора и гармонического осциллятора для функции распределения димера [41б]. Таким образом, разложив $u(r)$ вблизи ее минимума, получим

$$u(r) = -\varepsilon + \frac{1}{2} u''(r_m)(r - r_m)^2 + \ldots =$$

$$= -\varepsilon + \frac{1}{2} k_m (r - r_m)^2 + \ldots \qquad (4.107)$$

и затем найдем $\alpha_0^{(0)}(n, 6) = -3(n/6)^{3/(n-6)}(\pi/3n)^{1/2}$. Старшие коэффициенты содержат некоторую ошибку вследствие того, что не учитываются ангармоничность, центробежное растяжение и колебательно-вращательное взаимодействие. Синаноглу и Питцер [109] отметили, что то же приближение дает и B_1^*. Единственной составляющей движения димера, которая заметно квантуется, являются его колебания, поэтому квантовую поправку гармонического осциллятора легко рассчитать. И наоборот, разложение (4.107) может быть подставлено в интеграл для B_1, приведенный в уравнении (2.116), что дает выражение

$$B_1 = \frac{\pi^2 N_0 r_m}{3\varepsilon} \left(\frac{k_m r_m^2}{2\pi\varepsilon} \right)^{1/2} \frac{\exp(1/T^*)}{(T^*)^{3/2}}. \qquad (4.108)$$

Для потенциала (12 — 6) это соответствует $\alpha_0^{(1)}(12-6) = (3/4)2^{1/6}\pi^{-3/2}$. Общие выражения, подобные уравнению (4.108), безусловно, справедливы для любого потенциала, а не только для $(n-6)$. Таким образом, из низкотемпературного предела $B(T)$ получается информация по минимуму $u(r)$.

Для низких значений T^* и больших Λ^* ряды, входящие в уравнение (4.101), расходятся, поэтому должны рассчитываться квантовомеханические фазовые сдвиги. Такие расчеты были выполнены для потенциала (12 — 6) применительно к изотопам гелия и водорода (см. разд. 2.6). Результаты, иллюстрированные на фиг. 2.1, были получены для потенциала (12 — 6).

Выражения для третьего вириального коэффициента аналогичны выражениям для второго вириального коэффициента.

В безразмерном виде они могут быть представлены следующим образом:

$$C(T)/b_0^2 = C^* = C^*_{\text{класс}} + (\Lambda^*)^2 C_1^* + \ldots + (\Lambda^*)^6 C^*_{\text{идеальн}}, \qquad (4.109)$$

где Λ^* — та же величина, которая дается уравнением (4.102), только вместо 2μ стоит m — масса одной молекулы. Из уравнения (2.122) можно найти $C^*_{\text{идеальн}}$

$$C^*_{\text{идеальн}} = -(9/16)\pi^{-5}(3^{-5/2} - 2^{-4})(2s+1)^{-2}(1/T^*)^3 =$$
$$= -(3{,}033 \times 10^{-6})(2s+1)^{-2}(1/T^*)^3. \qquad (4.110)$$

Вполне вероятно, но не доказано, что это уравнение следует умножить на величину, подобную $f(\lambda)$ в уравнении (4.103). Однако этот вопрос не имеет существенного значения из-за малости величины $C^*_{\text{идеальн}}$. Как впервые было показано Кихарой [23, 37, 44, 45], C_i^* можно разложить в ряды аналогично B_i^*:

$$C^*_{\text{класс}} = \sum_{j=0}^{\infty} \gamma_j^{(0)}(n, 6)(1/T^*)^{[j(n-6)+6]/n}, \qquad (4.111)$$

$$C_1^* = 8B^*_{\text{класс}}B_1^* + \sum_{j=0}^{\infty} \gamma_j^{(1)}(n, 6)(1/T^*)^{[j(n-6)+4+n]/n}, \qquad (4.112)$$

где $\gamma_j^{(i)}(n, 6)$ — достаточно сложный двойной интеграл, который обычно вычисляется численными методами. Значения $\gamma_j^{(0)}(n, 6)$ были впервые получены Кихарой [23, 37] и Бержеоном [110]. Более обширные и точные расчеты были выполнены Роулинсоном, Самнером и Саттоном [110а] для $n=12$, а Эпштейном, Хиббертом, Пауэрсом и Ро [110б] для $n=9$. Приводить здесь эти коэффициенты нет необходимости, так как $C^*_{\text{класс}}$ и две первые температурные производные были непосредственно табулированы для $n=9$ Эпштейном и др. [110б] и для $n=12$ Бёрдом, Спотцем и Гиршфельдером [111] (последние использовали схему численного интегрирования, отличающуюся от метода Кихары). В работе [112] приведены другие таблицы значений $C^*_{\text{класс}}$ для $n=12$, рассчитанных при размере ядра, равном нулю, как предельный случай потенциала Кихары, который будет обсуждаться далее в этом разделе. Ввиду малой сходимости при $T^*<0{,}5$ необходимо использовать лучше сходящиеся асимптотические формы. Хаманн и Ламберт [113] составили краткую таблицу $C^*_{\text{класс}}$ для $n=\infty$ (потенциал Сюзерленда) в интервале приведенных температур $T^* \geqslant 0{,}3$. Более подробная таблица для значений $T^* \geqslant 0{,}40$ приведена в работе [112] как предел потенциала exp (—6). Грабен и Презент [38] привели значения коэффициентов разложения

потенциала Сюзерленда $\gamma_j^{(0)}(\infty, 6)$ до $j=10$. Краткая таблица $C^*_{\text{класс}}$ для $n=16$ и 18 была составлена Даймондом, Ригби и Смитом [113а] для T^* от 0,8 до 10.

Из квантовых поправок к настоящему времени табулирована только первая C_1^*. Ким и Хендерсон [114] сделали это для $n=12$ при $T^* \geqslant 0{,}6$. Несколько значений для $n=9$ рассчитали Кихара, Мидзуно и Шидзуме [44] (позднее эти значения были исправлены Кихарой [45]). Эти же авторы представили коэффициенты разложения $\gamma_j^{(1)}(9, 6)$, которые приведены в табл. 4.1.

Известны также асимптотические формы $C^*_{\text{класс}}$ при высоких и низких температурах. Высокотемпературная форма представляет собой точечный центр отталкивания r^{-n} (стр. 178), который определяется первым членом уравнения (4.111). Соответствующее выражение при низких температурах имеет следующий вид:

$$C^*_{\text{класс}} = -6\,(n/6)^{6/(n-6)}\,(\pi T^*/3n)^{3/2} \exp(3/T^*)\,[1 + O(T^*) + \ldots]\,. \quad (4.113)$$

Эпштейн и др. [110б] использовали этот результат для расширения своих таблиц $C^*_{\text{класс}}$ при $n=9$ вплоть до $T^*=0{,}09$. Асимптотические формы для потенциала $(n - {}^1/_2 n)$ подробно рассмотрены Роулинсоном [115]. Его формулы можно использовать для расчета $C^*_{\text{класс}}$ применительно к потенциалу (12 — 6) при низких температурах. Высокотемпературная асимптотическая форма C_1^* представлена первым членом уравнения (4.112). В случае потенциалов $(n - {}^1/_2 n)$ высокотемпературные формулы для C_1^* приведены в работе [108].

Интересно сопоставить низкотемпературные асимптотические выражения для $B^*_{\text{класс}}$ и $C^*_{\text{класс}}$, которые описываются уравнениями (4.106) и (4.113) соответственно. Следует отметить, что температурная зависимость $C^*_{\text{класс}}$ такова, что она пропорциональна кубу $B^*_{\text{класс}}$. Эта зависимость резко отличается от поведения высокотемпературных функций, где пропорциональность скорее квадратичная, чем кубическая (стр. 178), однако через константу равновесия легко получить результаты, рассмотренные в разд. 2.9. Согласно теории химической ассоциации, константа равновесия изменяется как $\exp(\Delta H/RT)$, где ΔH — энтальпия образования димера или тримера. Следовательно, полученные результаты показывают, что энтальпия образования тримера в 3 раза больше, чем энтальпия образования димера. Этого и следовало ожидать для парно-аддитивного потенциала, так как в тример входят три пары молекул, а в димер — только одна.

При низких значениях T^* и больших Λ^* ряды, которые содержатся в уравнении (4.109), расходятся, в связи с чем возникает необходимость в решении очень сложной квантовомеханической проблемы тройного взаимодействия [116].

Влияние неаддитивности на $C(T)$ было рассмотрено также для потенциала Леннарда-Джонса. Чтобы учесть это, необходимо слегка изменить модели и включить в потенциал вклады от неаддитивности. Эти вклады существуют как для дальнодействующих, так и для короткодействующих взаимодействий. Самым простым изменением модели является добавление неаддитивного вклада в дисперсионную и обменную компоненты энергии. Неаддитивная часть дисперсионной энергии, приведенная в уравнении (4.92), характеризуется коэффициентом ν', пропорциональным коэффициенту в выражении для дисперсионной энергии при r^{-6} двух тел, причем в соответствии с уравнением (4.93) коэффициент пропорциональности равен $3\alpha/4$. Неаддитивная компонента энергии обмена, которая выражается более сложно, была рассчитана в общем виде только для упрощенной модели с одним электроном (модель Гаусса) [87] и для модели, учитывающей искажение электронного поля [87а]. В обоих случаях неаддитивная компонента энергии обмена может быть записана как величина, приблизительно пропорциональная аддитивной энергии обмена, причем константа пропорциональности некоторым образом зависит от используемой модели парного взаимодействия. Обозначая два неаддитивных параметра в безразмерном виде как $\alpha^*=\alpha/\sigma^3$ и $(\varepsilon^*)^{1/2}=(\varepsilon\sigma/e^2)^{1/2}$ (где e — заряд электрона), неаддитивную часть $C(T)$ можно разложить в ряд Тейлора

$$\Delta C(T)/b_0^2 \equiv \Delta C^* = \alpha^* \left(\frac{\partial \Delta C^*}{\partial \alpha^*}\right)_0 + (\varepsilon^*)^{1/2} \left[\frac{\partial \Delta C^*}{\partial (\varepsilon^*)^{1/2}}\right]_0 + \ldots, \quad (4.114)$$

в котором производные рассчитываются при $\alpha^*=0$, $\varepsilon^*=0$. Коба, Канеко и Кихара [117] получили $(\partial\Delta C^*/\partial\alpha^*)_0$ в виде разложения по $1/T^*$ для потенциала (12—6). Грабен и Презент [117а] использовали более простое приближение. Они приняли $n=\infty$, т. е. потенциал Сюзерленда, разложили показатели степени в интеграле для $\Delta C(T)$, введенном уравнением (2.78), и, выполнив аналитическое интегрирование, получили следующий результат:

$$(\partial \Delta C^*/\partial\alpha^*)_0 \approx (15/4T^*)\,[1 + (2{,}1067/T^*)]\,. \quad (4.115)$$

Далее эти авторы предположили, что полученный результат можно использовать и для потенциалов других типов, если выбрать значения σ и ε, удовлетворяющие экспериментальным данным по второму вириальному коэффициенту $B(T)$. Непосредственными расчетами показано, что полученное приближение дает вполне удовлетворительные результаты при $1<T^*<9$. Оно не применимо при низких температурах из-за разложения

показателей степени в интеграле и при высоких температурах, так как модель жесткого центра потенциала Сюзерленда становится нереальной. Непосредственное табулирование $(\partial\Delta C^*/\partial\alpha^*)_0$ для различных $(n-6)$ потенциалов было выполнено следующими авторами: при $n=9$ Шервудом, Де Рокко и Мейсоном [87а], для $n=12$ Шервудом и Праузницем [112] как предел модели Кихары, для $n=16$ и 18 Даймондом, Ригби и Смитом [113а] и для $n=\infty$ Шервудом и Праузницем [112] как предел потенциала exp (—6).

Производная неаддитивной части энергии обмена $[\partial\Delta C^*/\sigma(\varepsilon^*)^{1/2}]_0$ **была** табулирована Шервудом, Де Рокко и Мейсоном [87а] для потенциалов (9 — 6) и (12 — 6). Эти авторы оценили также точность разложения (4.114). Они нашли, что поправка составляет 8% для потенциала (9 — 6) и 5% для потенциала (12 — 6) в достаточно широком интервале температур. Грабен, Презент и Маккаллох [118] тоже рассчитали обменный вклад в ΔC. Но они использовали более сложный потенциал, основанный на одноэлектронной модели Гаусса [87], которая включает вклады первого и второго порядков в $\Delta u_{3,\,обм}$, хотя соответствующий им парный потенциал (12 — 6) содержит только вклады первого порядка в $u_{обм}$. Во всех случаях можно сделать следующий общий вывод, что $\Delta C_{обм}$ и $\Delta C_{дисперс}$ имеют противоположные знаки и сравнимы по величине, поэтому суммарная неаддитивная поправка ΔC мала. К сожалению, квантовые результаты оказываются очень чувствительными к выбору модели потенциала двойного взаимодействия. Этот вопрос обсуждается в разд. 4.6.

Классический четвертый вириальный коэффициент для потенциала (12 — 6) был рассчитан Баркером и др. [46а, 47] для $T^*=0{,}625$—20. Первая квантовая поправка D_1^* была табулирована Кимом и Хендерсоном [114] для $n=12$ для $T^*\geqslant 0{,}6$. Роулинсон [119] обсуждал асимптотическое поведение $D(T)$ при высоких и низких температурах для потенциалов $(n-{}^1/_2 n)$. Для $n=12$ его результаты можно комбинировать с результатами Баркера и сотрудников, что после некоторой оптимистичной графической интерполяции дает достаточно реальную оценку $D(T)$ при всех температурах. Роулинсон предлагает следующую асимптотическую форму при высоких температурах для больших n:

$$D(T)/b_0^3 \equiv D^* \approx 2^{18/n}\,(19/64)\,[1+(9\gamma/n)+\ \ldots]\,(1/T^*)^{9/n}, \qquad (4.116)$$

которая должна быть сопоставлена с уравнениями (4.17) и (4.18). Это выражение по оценке имеет точность порядка 10—15% при $n>12$; для $n=\infty$ (потенциал жестких сфер) точность составляет 3,5%. При низких температурах асимптотическая форма $D(T)$ для $n=12$ может быть представлена как

$$D^*_{класс} = -(27/\pi)(\pi T^*/36)^3\exp(6/T^*)\,[1+O(T^*)+\ \ldots]. \qquad (4.117)$$

Следует отметить, что это выражение подобно соответствующим выражениям для B^* и C^*. Температурная зависимость, представляющая собой шестую степень B^*, показывает, что энтальпия образования тетрамера в 6 раз больше, чем энтальпия образования димера. Этого и следовало ожидать для парно-аддитивных потенциалов, так как тетрамер включает шесть пар (грани тетраэдра), а димер — только одну пару. Высокотемпературные приближения для первой квантовой поправки D_1^* потенциалов типа $(n-{}^1/_2 n)$ предлагались в работах [108, 114]. Неаддитивные эффекты не исследовались.

Для пятого вириального коэффициента имеется очень немного количественных данных. Единственные точные результаты — расчеты $E^*_{класс}$ для потенциала (12 — 6) — были получены Баркером, Леонардом и Помпе [47].

Изложенное выше завершает обзор потенциала Леннарда-Джонса $(n-6)$ — вероятно, единственного потенциала, для которого было выполнено огромное число работ. Обзор имеющихся численных результатов для этого потенциала приведен в табл. 4.2 для значений $n=9$, 12 и ∞.

Таблица 4.2

Численные результаты для потенциалов Леннарда-Джонса $(n-6)$

Величина	Литература		
	$n=9$	$n=12$	$n=\infty$
$B^*_{класс}$ [1]	41а, 101	41, 102	104
B_1^*	45; табл. 4.1 уравнение (4.108)	106—108, 114	—
B_2^*	45; табл. 4.1	106, 107	—
B_3^*	45; табл. 4.1	106, 107	—
$C^*_{класс}$	45, 110б	110б—112, 115	38, 112, 113
C_1^*	45; табл. 4.1	108, 114	—
ΔC^*	87а	87а, 112, 117, 118	112, 117а; уравнение (4.115)
$D^*_{класс}$	—	47, 119	—
D_1^*	—	108, 114	—
$E^*_{класс}$	—	47	—

[1] См. работы [103, 105, 113а] для других значений n.

Потенциал exp(—6). Экспоненциальный exp (—6) потенциал по форме весьма сходен с потенциалом Леннарда-Джонса $(n-6)$.

Отличие состоит в том, что вместо члена с обратной степенью, учитывающего короткодействующие силы отталкивания, используется экспонента. При этом особая надежда возлагается на то, что более обоснованная теоретически форма отталкивательной части потенциала улучшит всю модель. Это в свою очередь приведет к некоторому математическому усложнению расчетов и появлению ложного максимума на кривой потенциала при очень малых r, когда член r^{-6} снова становится преобладающим. Однако ложный максимум соответствует очень высокой энергии взаимодействия, и его существование практически не имеет значения для любых расчетов свойств при обыкновенных температурах. Из математических соображений отталкивательная часть потенциальной кривой, начиная с области ложного максимума, заменяется потенциалом жестких сфер. При высоких температурах эта модель, очевидно, не чувствительна к поведению потенциальной кривой вблизи начала координат. В безразмерном виде потенциал exp(—6) можно записать следующим образом:

$$u(r)=\varepsilon\left[1-(6/\alpha)\right]^{-1}\left[(6/\alpha)\,e^{\alpha\,(1-r/r_m)}-(r_m/r)^6\right], \quad r>r_{\text{макс}}, \qquad (4.118)$$

$$u(r)=\infty, \quad r\leqslant r_{\text{макс}},$$

где ε и r_m имеют обычное значение. Третий безразмерный параметр α (не путать с поляризуемостью) представляет собой меру крутизны отталкивания: крутизна отталкивательной части потенциала тем больше, чем больше α при фиксированных значениях ε и r_m. Однако при изменении α изменяется коэффициент члена r^{-6}, характеризующего дальнодействующие силы притяжения. Образно выражаясь, в этом потенциале «голова привязана к хвосту», поэтому он не всегда чувствителен настолько, насколько это было бы желательно. Аналогичные замечания справедливы и для потенциала Леннарда-Джонса (n—6) в отношении параметра n. Зависимость σ/r_m от значения α может быть найдена путем решения соответствующего трансцендентного уравнения. Числовые значения σ/r_m для большого числа значений α приведены в виде таблиц в работах [112, 120, 120а] [1].

Имеющиеся в настоящее время таблицы, как правило, содержат лишь значения $B^*_{\text{класс}}$ и $C^*_{\text{класс}}$. Значения $B^*_{\text{класс}}$ были рассчитаны для α от 12 до 15 Райсом и Гиршфельдером [120] и экстраполированы на значения $\alpha=16$ и 17 с ошибкой около 1% [120а]. Шервуд и Праузниц [104] провели расчеты в более широком интервале значений α — от 16 до 300. Полученный этими авторами результат для $\alpha=\infty$ совпадает с аналогичным результатом для потенциала Сюзерленда или Леннарда-Джонса (∞—6). Значения $C^*_{\text{класс}}$ и его первых производных по температуре были вычислены для $\alpha=13{,}5$ Бержеоном и др. [121]. Несколько позднее Бержеон [121а] выполнил аналогичные расчеты $C^*_{\text{класс}}$ для значений α от 12 до 15. Шервуд и Праузниц [112] составили таблицу значений $C^*_{\text{класс}}$ для α от 15 до 300. В связи с тем что значения $C^*_{\text{класс}}$ для $\alpha=12$ приведены лишь в одном журнале, который не всегда можно достать, эти данные представлены в табл. 4.3.

[1] В работах [120] для определения b_0 вместо σ используется r_m.

Таблица 4.3

Третий вириальный коэффициент для потенциала exp(—6) при $\alpha=12$

$1/T^*$	T^*	$C^*_{\text{класс}}$	$1/T^*$	T^*	$C^*_{\text{класс}}$
1,20	0,8333	—1,05661	0,60	1,6667	0,53685
1,15	0,8696	—0,58732	0,55	1,8182	0,50116
1,10	0,9091	—0,21324	0,50	2,0000	0,46405
1,05	0,9524	+0,06563	0,45	2,2222	0,42770
1,00	1,0000	0,27096	0,40	2,5000	0,39373
0,95	1,0526	0,41624	0,35	2,8571	0,36317
0,90	1,1111	0,51301	0,30	3,3333	0,33643
0,85	1,1765	0,57117	0,25	4,0000	0,31325
0,80	1,2500	0,59916	0,20	5,0000	0,29245
0,75	1,3333	0,60415	0,15	6,6667	0,27107
0,70	1,4286	0,59219	0,10	10,0000	0,24260
0,65	1,5585	0,56835	0,05	20,0000	0,18972

Неаддитивный вклад в $C^*_{\text{класс}}$ был рассчитан Шервудом и Праузницем [112] для значений α от 15 до 300. Они включили также значение для $\alpha=\infty$, соответствующее потенциалу Сюзерленда, которое было рассчитано с ошибкой около 5%.

Применительно к потенциалу exp(—6) расчеты квантовых поправок или температурных производных $B^*_{\text{класс}}$ (т. е. коэффициентов Джоуля—Томсона) не проводились. Эти величины были рассчитаны для родственного потенциала Букингема—Корнера, который обсуждается ниже.

Потенциал Букингема—Корнера. Этот потенциал иногда [79а] называется потенциалом exp(—6,8). Он во многом сходен с потенциалом exp(—6), но более сложен и при малых значениях r явно содержит ложный максимум. По существу рассматриваемый потенциал представляет собой обычную сумму экспоненциального члена короткодействующего отталкивания и первых двух членов, соответствующих дисперсионной энергии притяжения

$$u(r)=A\exp(-ar)-(c'/r^6)-(c''/r^8). \qquad (4.119)$$

Но эта форма применяется лишь при значениях $r\geqslant r_m$. Для $r\leqslant r_m$ экспоненциальный множитель относится к двум членам дисперсионной энергии, и их вклад составляет меньше 1% при

$r/r_m < 1/2$; при малых r ложный максимум не появляется. Множитель, «убивающий» дисперсионную энергию, равен $\exp\{-4[(r_m/r)-1]^3\}$, и весь потенциал в приведенном виде можно записать следующим образом:

$$u(r)=\varepsilon[(1+\beta)-(1/\alpha)(6+8\beta)]^{-1}\left[(1/\alpha)(6+8\beta)e^{\alpha(1-r/r_m)}-\right.$$
$$\left.-(r_m/r)^6-\beta(r_m/r)^8\right], \quad r\geqslant r_m, \tag{4.120}$$

$$u(r)=\varepsilon[(1+\beta)-(1/\alpha)(6+8\beta)]^{-1}\{(1/\alpha)(6+8\beta)e^{\alpha(1-r/r_m)}-$$
$$-\left[(r_m/r)^6+\beta(r_m/r)^8\right]e^{-4(r_m/r-1)^3}\}, \quad r\leqslant r_m,$$

где ε, r_m и α имеют то же самое значение, что и для потенциала exp(—6), а новая безразмерная константа $\beta=c''/(c'r_m^2)$ характеризует величину диполь-квадрупольной компоненты дисперсионной энергии. Как было отмечено, достаточно корректное определение четырех свободно варьируемых параметров потенциала из данных по вириальным коэффициентам нереально, поэтому для оценки значений β необходимо использовать хотя бы некоторые теоретические соображения. В действительности теория не дает достаточно точных значений c' и c'', но их отношение может быть вычислено с гораздо большей точностью, чем сами коэффициенты; величина этого отношения вблизи $\beta\approx 0{,}15$ была оценена в работе [6].

Значения величин, пропорциональных $B^*_{\text{класс}}$, B^*_1, и их первые производные по температуре были представлены в виде таблиц Букингемом и Корнером [122]. Температурные производные представлены непосредственно в виде коэффициентов Джоуля—Томсона и его первой квантовой поправки. Таблицы охватывают интервал приведенных температур T^* от 1,25 до 100 для $\alpha = 12{,}5 \div 14{,}5$ при двух значениях четвертого параметра β, равных 0 и 0,2. По сравнению с потенциалом exp(—6) рассматриваемый потенциал на практике используется значительно реже. По-видимому, это обусловлено тем, что все интегралы, необходимые для расчета транспортных свойств, табулированы для потенциала exp(—6) и отсутствуют для потенциала Букингема—Корнера. Последний потенциал использовался в работе Корнера [123] при анализе второго вириального коэффициента и коэффициентов Джоуля—Томсона аргона и неона, а также в работе Баруа [123а] при вычислении вторых вириальных коэффициентов криптона, ксенона и этилена. Этим, очевидно, и ограничивается использование результатов, полученных Букингемом и Корнером.

Потенциал Букингема—Карра́—Коновалова. Этот потенциал является модификацией потенциала exp(—6), причем ложный максимум, характерный для последнего при малых r, исключается более простым путем по сравнению с потенциалом Букингема—Корнера. Суть операции по исключению ложного максимума состоит в умножении экспоненциального члена отталкивания на величину, пропорциональную r^{-6}, в результате чего член, характеризующий дисперсионные силы притяжения, перестает быть преобладающим при малых r:

$$u(r)=(\varepsilon/\alpha)(\alpha+6)(r_m/r)^6\left[6(\alpha+6)^{-1}e^{\alpha(1-r/r_m)}-1\right]. \tag{4.121}$$

Карра и Коновалов [124] вычислили $B^*_{\text{класс}}$ для значений α от 6 до 9 в интервале приведенных температур T^* от 0,4 до 400 и провели предварительное исследование указанной потенциальной функции на примере тяжелых инертных газов. Полученные при этом параметры потенциала в основном имеют те же значения, что и для потенциала exp(—6), за исключением величины α, которая в этих двух потенциалах с аналитической точки зрения играет разные роли. Следует отметить, что этот потенциал, по-видимому, сочетает все лучшие свойства потенциала exp(—6).

Потенциал (12—6—4). Потенциал (12—6—4) был предложен Мейсоном и Шампом [125] в качестве модели для взаимодействия иона с нейтральным атомом. Аналогично потенциалу Леннарда-Джонса (12—6) этот потенциал содержит член r^{-12}, характеризующий короткодействующие силы отталкивания. Дальнодействующая часть потенциала состоит из двух членов. Первый член, пропорциональный r^{-4}, учитывает силы притяжения, возникающие между зарядом иона и диполем, который этот заряд индуцирует в нейтральном атоме. Второй член, пропорциональный r^{-6}, представляет сумму лондоновской энергии и энергии квадруполя, индуцированного зарядом. Иначе говоря, потенциал (12—6—4) эквивалентен потенциалу (12—6) с дополнительным индукционным членом r^{-4}. Этот потенциал может быть полезен при расчете второго вириального коэффициента B_{12} для случая слабо ионизированного газа. В приведенной форме потенциал может быть записан следующим образом:

$$u(r)=(\varepsilon/2)\left[(1+\gamma)(r_m/r)^{12}-4\gamma(r_m/r)^6-3(1-\gamma)(r_m/r)^4\right], \tag{4.122}$$

где ε и r_m имеют свое обычное значение. Третий безразмерный параметр γ характеризует относительное влияние члена r^{-6}. Рассматриваемый потенциал дает два предельных случая: (12—6) при $\gamma=1$ и (12—4) при $\gamma=0$.

Применительно к потенциалу (12—6—4) в работе Вулли [126] были получены значения $B^*_{\text{класс}}$ и его двух первых производных по температуре в широком интервале приведенных температур T^* от 0,30 до 400 для значений параметра γ от 0 до 1 с шагом 0,1.

Потенциал Морзе. Этот трехпараметрический потенциал, впервые предложенный Морзе [127] для объяснения колебательных спектров двухатомных молекул, представляет собой потенциал взаимодействия двух атомов. В связи с этим вполне естественно ожидать, что потенциал Морзе может оказаться полезным при исследовании систем, состоящих в основном из атомов, образующихся в результате диссоциации двухатомных молекул. В приведенном виде потенциал Морзе можно записать следующим образом:

$$u(r)/\varepsilon = \exp[-2(C/\sigma)(r-r_m)] - 2\exp[-(C/\sigma)(r-r_m)], \qquad (4.123)$$

где ε, r_m и σ имеют обычное значение. Безразмерный параметр C связан с r_m и σ соотношением

$$C = \sigma \ln 2/(r_m - \sigma). \qquad (4.124)$$

Коновалов, Тейлор и Гиршфельдер [128] вычислили значения $B^*_{\text{класс}}$ и его двух первых производных по температуре в интервале T^* от 0,30 до 400 и для C от 3 до 10. Потенциал Морзе хорошо описывает вторые вириальные коэффициенты ряда неполярных газов при обыкновенных температурах [129]. Это неудивительно, так как уже упоминалось о том, насколько нечувствителен второй вириальный коэффициент к форме потенциала. С другой стороны, отмеченное обстоятельство позволяет использовать этот потенциал одновременно для описания вязкости [129а].

Потенциал Ридберга. Первоначально этот трехпараметрический потенциал был предложен [130] почти для тех же целей, что и потенциал Морзе. В отличие от последнего потенциал Ридберга характеризуется меньшей степенью притяжения при больших r. В приведенной форме потенциал Ридберга записывается как

$$u(r)/\varepsilon = -[1 + (b/r_m)(r-r_m)]\exp[-(b/r_m)(r-r_m)], \qquad (4.125)$$

где ε и r_m имеют обычное значение. Третий безразмерный параметр b выполняет аналогичные функции, что и параметр C в потенциале Морзе. Синаноглу и Питцер [109] применительно к потенциалу Ридберга табулировали набор функций, с помощью которых можно вычислить $B_{\text{класс}}$ и его две первые температурные производные для любых значений b в интервале приведенных температур $0{,}1 \leqslant T^* \leqslant 20$.

Потенциал Ридберга использовался для расчета второго вириального коэффициента и термодинамических свойств паров натрия вблизи 2000° К [109] и газообразного водорода при температурах от 5000 до 20 000° К [131].

Обобщенные потенциальные функции. Появление быстродействующих электронных вычислительных машин предоставило возможность проводить исследование формы потенциала, не слишком заботясь о его теоретическом обосновании. Бойс и Шовитт [46] предложили потенциал с неограниченным числом свободно варьируемых параметров следующей формы:

$$u(r) = 4\varepsilon(r^{*2} + B^2)^{-3} \sum_{i=0}^{\infty} C_{2i}\left[r^{*2i} e^{A(1-r^{*2})} - 1\right], \qquad (4.126)$$

где $r^* = r/\sigma$, ε и σ имеют обычное значение; A, B, C_{2i} — свободно варьируемые постоянные. Обычно фиксируются значения A и B, а значения остальных параметров изменяются. Бойс и Шовитт [46] дали предварительный обзор формы второго, третьего и четвертого вириальных коэффициентов для рассматриваемого потенциала. Мунн [132] провел систематическое исследование второго вириального коэффициента инертных газов применительно к четырехчленной модели потенциала при $i=0, 1, 2, 3$.

Даймонд, Ригби и Смит [133] в качестве модели потенциальной функции выбрали сумму по обратным степеням расстояния r. В результате многочисленных сравнений с экспериментальными данными для ряда газов были определены «универсальные» константы пяти членов суммы

$$u(r) = \varepsilon[0{,}331(r_m/r)^{28} - 1{,}2584(r_m/r)^{24} + 2{,}07151(r_m/r)^{18} - $$
$$- 1{,}74452(r_m/r)^{8} - 0{,}39959(r_m/r)^{6}]. \qquad (4.127)$$

Таким образом, при практическом использовании полученной модельной функции для разных газов берутся лишь различные значения ε и r_m. Члены r^{-8} и r^{-6} имеют теоретическую основу, остальные члены потенциала являются чисто эмпирическими. В работе [133] были рассчитаны и сведены в таблицы значения $B^*_{\text{класс}}$ и его первой температурной производной, а также B^*_1, B^*_2, $C^*_{\text{класс}}$ и $(\partial\Delta C^*/\partial\alpha^*)_0$.

Еще один метод состоит в представлении потенциала по частям и последующем графическом соединении этих частей [134].

Модели с взаимодействием, зависящим от ориентации частиц. В общем случае все компоненты потенциальной энергии взаимодействия между двумя несферическими молекулами будут зависеть от относительной ориентации взаимодействующих молекул. Для одних членов эта зависимость может быть достаточно сильной, для других — относительно слабой. На практике во избежание излишнего усложнения модели и неоправданного увеличения числа варьируемых параметров зависимостью от ориентации для большинства членов потенциала взаимодействия обычно пренебрегают. При температурах ниже температуры Бойля наиболее существенный вклад от ориентации вносят члены, соответствующие дальнодействующей компоненте потенциальной энергии, и в первую очередь члены, характеризующие

взаимодействие между постоянными диполями. В связи с этим молекулы, характеризующиеся постоянными электрическими моментами, представляются обычно как сферически симметричные тела, содержащие точечные мультиполи. Другими словами, в случае ориентационной зависимости дальнодействующей компоненты потенциальной энергии взаимодействующих молекул зависимостью от ориентации членов, характеризующих взаимодействие на малых и промежуточных расстояниях, пренебрегают. Зависимость короткодействующих сил от ориентации учитывается обычно лишь при взаимодействии неполярных молекул. Имеется всего несколько работ, в которых вопрос об ориентационной зависимости рассмотрен в общем случае для дальнодействующих и короткодействующих сил. Это частично объясняется встречающимися математическими трудностями, а также слишком большим числом варьируемых параметров, появляющихся при рассмотрении задачи в общем случае.

Существующие методы расчета целесообразно разделить на две группы. В первом случае к потенциалу, соответствующему взаимодействию жестких тел, добавляются члены, учитывающие зависимость от ориентации, во втором случае эти члены добавляются к потенциалу центральных сил. Обе группы методов детально обсуждаются ниже вместе с замечаниями, касающимися квантовых эффектов.

Суперпозиция потенциала жестких сфер и зависящего от ориентации потенциала. Самая простая модель получается внесением точечных диполей или квадруполей в центры жестких сфер. В качестве более совершенной модели могут быть рассмотрены электрически поляризующиеся сферы. В частном случае $r > \sigma$ аналитические выражения для указанных моделей записываются следующим образом:

внесенные диполи

$$u = u(\mu, \mu) + u(\mu, \mu_{\text{инд}}) + (\mu^2\alpha^2/r^9)(-8c_1c^2 + s_1s_2c), \quad (4.128)$$

внесенные квадруполи

$$u = u(\Theta, \Theta) + u(\Theta, \mu_{\text{инд}}), \quad (4.129)$$

где обозначения величин соответствуют обозначениям на стр. 194. При интегрировании для $B(T)$ выражение $\exp(-u/kT)$ разлагается в ряд и интегрируется почленно. В результате получается ряд по степеням $1/T$ и параметрам потенциала. Вычисления для случая неполяризованных диполей [36б, 135] и квадруполей [135а] впервые были выполнены Кеезомом. Случай поляризованных диполей был рассмотрен Фалкенхагеном [136], случай поляризованных квадруполей — Кеезомом [135]. Макенфасо, Кертис и Бёрд [137] показали, что аналогичные методы можно использовать при изучении модели жестких неполяризованных эллипсоидов вращения, содержащих вдоль оси вращения точечные диполи. В этом случае жесткое ядро характеризуется длиной оси вращения σ и эксцентриситетом e_0, определяемым уравнением (4.55). Выражение для $B(T)$, получаемое в виде ряда по степеням e_0, применительно к рассмотренным моделям может быть записано следующим образом [97]:

$$B(T)/b_0 \equiv B^* = \sum_{i=0}^{\infty}\sum_{j=0}^{\infty}\sum_{k=0}^{\infty}\sum_{l=0}^{\infty} \beta_{ijkl}\left(\frac{\mu^2}{\sigma^3kT}\right)^i\left(\frac{\Theta^2}{\sigma^5kT}\right)^j(\alpha^*)^k(e_0)^l, \quad (4.130)$$

где $b_0 = (2\pi N_0/3)\sigma^3$, как обычно, и $\alpha^* = \alpha/\sigma^3$ — приведенная поляризуемость. Первые несколько коэффициентов β_{ijkl} даются в работе [97] и в оригинальных статьях.

Как показали подробные расчеты, проведенные для рассмотренных моделей, *форма* кривой $B(T)$ слабо зависит от изменения большинства параметров, что не должно вызывать удивления. Однако рассмотренные здесь модели неудовлетворительны, так как не учитывают вклада от дисперсионной энергии. В соответствии с этим они не могут воспроизводить экспериментальные значения $B(T)$ при разумных значениях молекулярных параметров, а требуют значений, противоречащих данным независимых экспериментов. Однако рассмотренные модели часто весьма полезны при проведении различного рода исследовательских расчетов и для физической интерпретации некоторых эффектов. В качестве одного из примеров можно упомянуть разработанную недавно модификацию потенциала, для которой был рассмотрен эффект от внесения диполей вне центра жестких сфер. Как уже давно было отмечено Штокмайером, центральные точечно-дипольные модели нельзя успешно применять для молекул, характеризующихся большим значением нецентрально расположенного дипольного момента. К числу таких молекул принадлежат, например, молекулы воды, спиртов и карбоновых кислот. Бланкс и Праузниц [139], используя метод молекулярной ассоциации, сделали попытку оценить величину эффекта, обусловленного перемещением диполей из центра молекул. Точный расчет второго вириального коэффициента применительно к модели жестких сфер, содержащих нецентрально расположенные диполи, был выполнен Лоули и Смитом [140] методами численного интегрирования. Эти расчеты показали, что эффект, обусловленный перемещением диполя из центра, является весьма существенным, в связи с чем расчеты для более реальных моделей приобретают большое значение. Исследования, посвященные этому вопросу, были выполнены позднее [140а].

Суперпозиция потенциала Леннарда-Джонса и зависящего от ориентации потенциала. Значительно лучшие результаты по сравнению с рассмотренными выше моделями получаются при суперпозиции потенциала Леннарда-Джонса и потенциала, зависящего от ориентации. Первые удовлетворительные результаты в этом направлении были получены Штокмайером [138], который добавил точечные диполи к потенциалу Леннарда-Джонса $(n-6)$. Потенциал, полученный в результате такой комбинации, в настоящее время часто называют потенциалом Штокмайера. Он может быть представлен в следующей форме:

$$u = \varepsilon_0 [1-(6/n)]^{-1} (n/6)^{6/(n-6)} [(\sigma_0/r)^n - (\sigma_0/r)^6] + u(\mu, \mu), \quad (4.131)$$

где величина $u(\mu, \mu)$ была введена уравнением (4.66). Для частного случая $\mu=0$ физический смысл параметров ε_0 и σ_0 интерпретируется на фиг. 4.1. Применительно к этому потенциалу Штокмайер вычислил интеграл для $B(T)$. Метод вычисления аналогичен методу Леннарда-Джонса, использовавшемуся при вычислении второго вириального коэффициента для неполярных потенциалов. В результате получается двойной ряд по степеням $1/T$ и μ. Это выражение для случаев $n=24$ и ∞ успешно использовалось Штокмайером при изучении вторых вириальных коэффициентов воды и аммиака. При этом принимали, что ε_0 и σ_0 известны, а значения μ определяли из данных независимого эксперимента. Гиршфельдер, Мак-Клур и Уикс [141] выполнили затем расчеты для $n=12$, составили таблицы числовых значений и обсудили результаты по второму вириальному коэффициенту воды. В более поздней работе Роулинсона [141а] представлены таблицы значений $B^*_{\text{класс}}$ как функции $T^*=kT/\varepsilon_0$ и $t^*=\mu^2/8^{1/2}\varepsilon_0\sigma_0^3$ для $n=12$. Эти результаты использовались автором при обсуждении вторых вириальных коэффициентов девяти полярных газов. В дальнейшем указанные таблицы были расширены и опубликованы в работе [3, стр. 1147—1153]. Там же приводятся таблицы, содержащие числовые значения коэффициента Джоуля—Томсона. Результаты табулирования ограничиваются значением $t^*=1{,}5$. Указанное обстоятельство обусловлено плохой сходимостью разложения Штокмайера при больших значениях t^*. Баркер и Смит [141б] показали, что сходимость разложения можно существенно улучшить, изменяя порядок суммирования, и использовали этот метод при составлении таблиц $B^*_{\text{класс}}$ до $t^*=2{,}4$. Табулированные значения вторых производных $B^*_{\text{класс}}$ до $t^*=1{,}6$ были получены Дуслином и Уоддингтоном [141в]. Указанные функции позволяют рассчитать первую производную от изобарной теплоемкости по давлению — величины, которая может быть измерена экспериментально.

Значения классического третьего вириального коэффициента $C^*_{\text{класс}}$ для $n=12$ были табулированы Роулинсоном [142]. Расчетные значения хорошо согласуются с экспериментальными данными для NH_3 и CH_3F и дают плохие результаты для H_2O. Роулинсон [142а], занимаясь детальным исследованием второго вириального коэффициента водяного пара и энергии плавления льда, вычислил $B(T)$ применительно к потенциалу Штокмайера с учетом дополнительного диполь-квадрупольного взаимодействия. Таблицы числовых значений автором не были приведены, в связи с чем достаточно сложные расчетные формулы здесь не воспроизводятся. Позднее этот метод был усовершенствован Поплом; при этом результаты удается привести к более удобной форме.

Даймонд и Смит [140а] обобщили работы Лоули и Смита [140] на случай модели Леннарда-Джонса с нецентрально внесенными диполями. По существу эта модель является усовершенствованием потенциала Штокмайера, хотя в математическом отношении она является более сложной. Если удастся преодолеть математические трудности и применить модель к другим свойствам, например транспортным, то она может оказаться очень полезной. Используя разложение в ряд Тейлора, модель с нецентрально расположенным диполем можно свести к модели, полученной в результате суперпозиции центрально расположенных диполей, квадруполей и других моментов более высокого порядка. В тех случаях, когда диполь расположен достаточно далеко от центра, сходимость разложения достаточно слабая, однако, как показали расчеты, проведенные Сперлингом и Мейсоном [140б], такую модель (с диполем, вынесенным из центра) часто можно заменять эквивалентной центральной диполь-квадрупольной моделью, для которой легче выполнить все расчеты. И наконец, рассмотрим вопрос об учете мультиполей более высокого порядка и других зависящих от ориентации эффектов в схеме использования потенциала $(n-6)$.

В 1954 г. Попл [143] разработал метод вычисления $B(T)$, в котором компонента потенциала, зависящая от ориентации, рассматривается как возмущение компоненты, соответствующей модели центральных сил. В работе Букингема и Попла [58] этот метод получил дальнейшее развитие и был детально исследован на примере различных полярных газов. Применительно к потенциалу Штокмайера этот метод дает результаты, совпадающие с результатами, полученными Штокмайером. Все отличие состоит в форме представления аналитических выражений, причем процесс суммирования в работе Штокмайера соответствует последнему этапу вычислений. Это, казалось бы, тривиальное различие позволяет получить в явном виде набор вспомогательных функций, которые можно окончательно затабулировать. Другие вспомогательные функции могут быть получены из основных функций

простым повторением формул. Например, для потенциала Штокмайера при $n=12$ получаются такие результаты:

$$B^*_{\text{класс}} = y^{-2}\,[H_{12}(y) - {}^1/_2 H_6(y)] - $$
$$- \sum_{j=1}^{\infty} \left[\frac{j\,!}{2^{j+1}\,(2j+1)\,!}\right]^2 (\mu^*)^{4j} y^{4(j-1)} H_{6j}(y)\, I_j, \qquad (4.132)$$

где $y^2 = 4/T^*$, $\mu^{*2} = \mu^2/\varepsilon_0\sigma_0^3$ и

$$I_j = \sum_{k=0}^{j} (2k)\,!/(k\,!)^2. \qquad (4.133)$$

Вспомогательные функции $H_i(y)$, которые появляются в результате интегрирования по r, определяются для $n=12$ как

$$H_i(y) = y^{(27-i)/6} \sum_{l=0}^{\infty} (y^l/l\,!)\,\Gamma\,[(6l+i-3)/12] \qquad (4.134)$$

и подчиняются рекуррентным соотношениям

$$H_i(y) = (1/12)\,[(i-15)/y^2]\,H_{i-12}(y) + (1/2)\,H_{i-6}(y), \quad n > 15. \qquad (4.135)$$

Соотношения (4.134) и (4.135) соответствуют степени $n=12$ отталкивательной части потенциала центральных сил и отличаются друг от друга для различных значений n. Букингем и Попл [58] табулировали значения $H_i(y)$ для $n=12$ при i от 6 до 17 и y от 0,6 до 3,2.

Следует подчеркнуть, что разложение (4.132) с математической точки зрения полностью эквивалентно разложению, первоначально полученному Штокмайером. По мнению Букингема и Попла, форма представления (4.132) с использованием функций $H_i(y)$ более удобна для интерполяции, чем двумерные таблицы Роулинсона $B^*(T^*, t^*)$. Это безусловно так, однако за это приходится платить дополнительными расчетами сумм рядов в выражении (4.132). Были получены также табулированные значения $H_i(y)$ для потенциала Штокмайера при $n=18$, которые далее использовались при вычислении второго вириального коэффициента [144] и коэффициента Джоуля—Томсона (при нулевом давлении) для ряда полярных газов [144a].

Основным преимуществом разложения Букингема—Попла является возможность применения его к зависящим от ориентации потенциалам любого типа. Добавляя различные зависящие от ориентации члены к потенциалу Леннарда-Джонса (12—6), можно получить большое число потенциалов, вторые вириальные коэффициенты которых могут быть легко рассчитаны с помощью табличных значений функций Букингема и Попла. Большинство

приведенных ниже формул было предложено Букингемом и Поплом [55, 58, 143] и Киличем [56]. Кроме того, этот список можно легко расширить за счет формул, получаемых по предложенной Поплом схеме. В достаточно общем случае выражение для потенциала, полученного в результате суперпозиции модели (12—6) и внесенных точечных диполей и квадруполей применительно к поляризующимся анизотропным молекулам, можно представить следующим образом:

$$u = u(12-6) + u(\mu, \mu) + u(\mu, \Theta) + u(\Theta, \Theta) + u(\mu, \mu_{\text{инд}}) +$$
$$+ u(\Theta, \mu_{\text{инд}}) + (\mu^2\bar{\alpha}^2/r^9)(-8c_1c_2 + s_1s_2c) +$$
$$+ u(\text{форма}) + u(\text{аниз}), \qquad (4.136)$$

где $[u(12-6) + u(\mu, \mu)]$ есть основа потенциала Штокмайера; $u(\mu, \Theta)$ и $u(\Theta, \Theta)$ определяются уравнениями (4.67) и (4.68) соответственно; $u(\Theta, \mu_{\text{инд}})$ вводится уравнением (4.75), но может содержать и дополнительную неявную ориентационную зависимость, обусловленную анизотропией α; $u(\mu, \mu_{\text{инд}})$ содержит только зависящие от ориентации члены; среднее значение последней величины входит в член r^{-6}, соответствующий потенциалу $u(12—6)$:

$$u(\mu, \mu_{\text{инд}}) = -(\mu^2\alpha/2r^6)(3c_1^2 + 3c_2^2 - 2). \qquad (4.137)$$

Этот член также может содержать дополнительную неявную ориентационную зависимость за счет анизотропии α. Члены u(форма) и u(аниз) обусловлены анизотропией короткодействующих обменных сил и дальнодействующих лондоновских сил. Достаточно простое приближение для u(форма) может быть получено из уравнения (4.100) при постоянной $f(r)$

$$u(\text{форма}) = 4D\varepsilon\,(\sigma/r)^{12}(3c_1^2 + 3c_2^2 - 2), \qquad (4.138)$$

где D — безразмерный параметр, значение которого должно лежать между —0,25 и +0,50, так что потенциал в целом будет отталкивательного типа при малых r для всех направлений [58]. Для u(аниз) мы используем зависящую от ориентации часть уравнения (4.90).

В этом случае интегрирование выражения для $B(T)$ дает следующий результат:

$$B^*_{\text{класс}} = B^*(\mu, \mu) + B^*(\mu, \Theta) + B^*(\Theta, \Theta) + B^*(\mu, \mu_{\text{инд}}) +$$
$$+ B^*(\Theta, \mu_{\text{инд}}) + B^*(\text{форма}) + B^*(\text{аниз}) +$$
$$+ B^*(\mu \times \text{форма}) + B^*(\mu \times \text{аниз}) + B^*(\Theta \times \text{форма}) +$$
$$+ B^*(\Theta \times \text{аниз}) + B^*(\text{форма} \times \text{аниз}) + \text{Перекрещивающиеся члены высшего порядка}, \qquad (4.139)$$

где $B^*(\mu, \mu)$ представляет собой результат для потенциала Штокмайера (12—6—3), определяемого уравнением (4.134). Это выражение включает все члены, в том числе и перекрещивающиеся члены, получаемые из u(12—6) и $u(\mu, \mu)$; оно было табулировано в работе [141]. Приведенные выше последние пять членов являются перекрещивающимися для различных частей u. Они появляются при разложении показателя степени в интеграле для $B(T)$. Если ввести безразмерные величины

$$y = 2(\varepsilon_0/kT)^{1/2}, \quad \alpha^* = \bar{\alpha}/\sigma_0^3, \quad \mu^* = \mu/(\varepsilon_0\sigma_0^3)^{1/2}, \quad \Theta^* = \Theta/(\varepsilon_0\sigma_0^5)^{1/2}, \tag{4.140}$$

то различные вклады в $B^*_{\text{класс}}$ будут иметь вид

$$B^*(\mu, \Theta) = -(\mu^{*2}\Theta^{*2}/64)\,[H_8(y) - (\mu^{*2}y^2/5)\,H_{11}(y) + \ldots] + (3\mu^{*2}\Theta^{*4}y^2/1120)\,[H_{13}(y) + \ldots] + \ldots, \tag{4.141}$$

$$B^*(\Theta, \Theta) = -(7\Theta^{*4}/320)\,[H_{10}(y) - (18\Theta^{*2}y^2/343)\,H_{15}(y) + \ldots], \tag{4.142}$$

$$B^*(\mu, \mu_{\text{инд}}) = -(\alpha^*\mu^{*6}y^2/1920)\,\{H_{12}(y)\,[1 + (4\varkappa/5) + \ldots] + (\mu^{*4}y^4/7)\,H_{18}(y)\,[1 + (8\varkappa/7) + \ldots] + \ldots\} - (11/320)\,(\alpha^{*2}\mu^{*4})\,H_{12}(y) + \ldots, \tag{4.143}$$

$$B^*(\Theta, \mu_{\text{инд}}) = -(3/16)\,(\alpha^*\Theta^{*2}/y^2)\,[H_8(y) - (6\varkappa\Theta^{*2}y^2/35)\,H_{13}(y) + \ldots], \tag{4.144}$$

$$B^*(\text{форма}) = -(D^2/5)\,H_{24}(y) + \ldots, \tag{4.145}$$

$$B^*(\text{аниз}) = -(\varkappa^2/20)\,[1 + (19/10)\,\varkappa^2]\,H_{12}(y) + \ldots, \tag{4.146}$$

$$B^*(\mu \times \text{форма}) = (D\mu^{*4}y^2/240)\,[H_{18}(y) + (\mu^{*4}y^4/70)\,H_{24}(y) + \ldots], \tag{4.147}$$

$$B^*(\Theta \times \text{форма}) = D\Theta^{*2}y^2\,[(3/50)\,DH_{29}(y) + (\Theta^{*2}/56)\,H_{22}(y) + \ldots] \tag{4.148}$$

$$B^*(\Theta \times \text{аниз}) = (9\varkappa^2\Theta^{*2}/100)\,H_{11}(y) + \ldots, \tag{4.149}$$

$$B^*(\text{форма} \times \text{аниз}) = -(\varkappa D/5)\,H_{18}(y) + \ldots. \tag{4.150}$$

Величина $B^*(\mu, \mu_{\text{инд}})$ записана так, чтобы учитывался вклад от анизотропии α и от члена $\mu^2\bar{\alpha}^2/r^9$ потенциала; $B^*(\Theta, \mu_{\text{инд}})$ также включает вклад от анизотропии α. Основной член в $B^*(\mu \times \text{аниз})$, пропорциональный $\varkappa\mu^{*2}H_9(y)$, тождественно равен нулю; члены более высокого порядка, изменяющиеся как $\varkappa\mu^{*4}$ и $\varkappa^2\mu^{*2}$, не были вычислены. Дальнейшие перекрывающиеся члены в уравнении (4.139), к счастью, достаточно малы по величине, и приведенные выше выражения дают достаточно точные значения $B(T)$. Результаты для молекул с внесенными точечными октаполями и гексадекаполями также обсуждались в работах [56, 145], но эти формулы здесь не приводятся.

Несколько иная модель для u (форма) была предложена Кихарой, Мидзуно и Канеко [146]. В этом случае каждая молекула представляется как распределение потенциального источника (например, потенциального источника 12—6), и межмолекулярный потенциал между двумя такими молекулами обусловлен взаимодействием распределенных источников двух молекул. Параметр, характеризующий несферичность, представляющий собой среднеквадратичное отклонение δ распределения, для гомоядерной двухатомной молекулы равен половине расстояния между ядрами. Применительно к этой модели вириальные коэффициенты могут быть разложены в ряд по степеням δ. Величина первой поправки пропорциональна δ^2 и имеет ту же форму, что и первая квантовая поправка. Таким образом, с учетом принятых обозначений можно написать выражения

$$B^* = B^*_{\text{класс}} + [(\Lambda^*)^2 + 16\pi^2 T^*(\delta^*)^2]\,B^*_1 + \ldots, \tag{4.151}$$

$$C^* = C^*_{\text{класс}} + [(\Lambda^*)^2 + 16\pi^2 T^*(\delta^*)^2]\,C^*_1 + \ldots, \tag{4.152}$$

где $\delta^* = \delta/\sigma$. Так как B^*_1 положителен, можно заметить, что поправочный член, представленный δ^*, имеет знак, противоположный тому, который дается B^*(форма) в уравнении (4.145). Причина этого очевидного несоответствия состоит в том, что в действительности Кихара провел предварительное усреднение потенциала по всем направлениям, и, таким образом, его поправка характеризует степень модификации эффективного центрального поля за счет несферичности. Это достигается путем соответствующего выбора варьируемых параметров ε_0 и σ_0 в потенциале $u(n-6)$.

Для того чтобы можно было иметь представление о величинах различных вкладов в $B(T)$, приводится табл. 4.4. В таблице представлены некоторые результаты для CO_2, рассчитанные по уравнению (4.139). Этот пример был выбран потому, что в случае CO_2 независимая величина $\Theta = (4{,}1 \pm 0{,}2) \cdot 10^{-26}$ электростатических единиц была определена Букингемом и Дишем [55]. Значения $\bar{\alpha}$ и $\varkappa$ также известны из независимых измерений, а значения ε_0 и σ_0 могут быть взяты как параметры потенциала Леннарда-Джонса (12—6), с помощью которого воспроизводятся данные по вязкости. Килич [56, 145] и Оркатт [147] показали, что

в действительности транспортные свойства гораздо менее чувствительны к дальнодействующим зависящим от ориентации силам, чем это отражается в зависимости $B(T)$. Это подтверждается исследованиями Мончика и Мейсона [148] на примере расчета транспортных свойств газов, подчиняющихся потенциалу Штокмайера (12—6—3), и расчетами Смита, Мунна и Мейсона [148a] для потенциала (12—6—5). Таким образом, значения ε_0 и σ_0, полученные из вязкости, близки к действительным величинам, характеризующим только u(12—6). Чтобы получить представление о соответствующих величинах, в качестве параметра формы можно выбрать величину $D=0{,}2$. В действительности это только предположение, но оно кажется достаточно разумным. Например, Робертс [149] установил, что для поля отталкивания водорода $D=(1/2)\,(0{,}375)$. Другими словами, расчетные значения $B(T)$, приведенные в табл. 4.4, в основном не зависимы от любых измерений вириальных коэффициентов. Все параметры, кроме D, взяты из независимых измерений.

Таблица 4.4

Различные вклады во второй вириальный коэффициент CO_2 (*см³/моль*), рассчитанные по уравнению (4.139)[1]

y	T, °K	B(12—6)	B(аниз)	$B(\Theta, \Theta)$	$B(\Theta, \mu_{инд})$
1,8	234,6	—140,3	—9,0	—23,9	—6,1
1,6	296,9	—88,9	—5,3	—14,0	—4,5
1,4	387,8	—47,9	—3,0	—7,9	—3,3
1,2	527,8	—15,5	—1,7	—4,3	—2,3
1,0	760,0	+9,3	—0,9	—2,2	—1,6

y	B(форма)	$B(\Theta\times$аниз$)$	B(аниз × форма)	$B(T)$	
				расч.	эксп.
1,8	—11,1	+10,0	—17,1	—197,5	—205
1,6	—7,5	+5,8	—10,6	—125,0	—125
1,4	—5,0	+3,3	—6,6	—70,4	—67
1,2	—3,4	+1,8	—4,0	—29,4	—21
1,0	—2,3	+0,9	—2,3	+0,9	+5

[1]) Экспериментальные значения $B(T)$ взяты из различных источников; $\sigma_0=3{,}996$ Å, $\varepsilon_0/k=190°$ K [3]; $\bar{\alpha}=2{,}925$ Å³, $\varkappa=0{,}257$ [147]; $\Theta=4{,}1\pm0{,}2\cdot10^{-26}$ эл.-ст. ед. [55]; $D=0{,}2$.

Соответствие между расчетными и измеренными значениями $B(T)$, как видно из табл. 4.4, достаточно хорошее, хотя и не идеальное. Это соответствие особенно впечатляет потому, что ни один из параметров не рассматривался как свободно варьируемый.

Почти идеальное соответствие может быть достигнуто небольшой корректировкой Θ и D, которые по сравнению с другими параметрами известны менее достоверно. Необходимо лишь небольшое изменение Θ, так как $B(\Theta, \Theta)$ изменяется как Θ^4. Кроме того, из табл. 4.4 видно, что фактически нельзя пренебречь ни одним вкладом в $B(T)$. Действительно, величины некоторых вкладов наводят на мысль, что некоторыми пропущенными вкладами нельзя было пренебрегать. Несмотря на это, Оркатту [147] удалось рассчитать разумные значения Θ, пренебрегая при этом $B_{форма}$ и всеми перекрывающимися членами и подгоняя значение Θ так, чтобы получилось достаточно хорошее соответствие с измеренными значениями $B(T)$. Такой результат частично объясняется возможным сокращением опущенных членов, но главным образом это обусловлено зависимостью от Θ^4 члена $B(\Theta, \Theta)$ — самого большого члена после B(12—6). Сперлинг и Мейсон [150] усовершенствовали этот метод, используя расчеты транспортных свойств применительно к потенциалу (12—6—5) [148a] для получения более точных оценок ε_0 и σ_0 из вязкости и подгоняя Θ и D для получения соответствия с экспериментальными значениями $B(T)$. Значения Θ кажутся разумными, а некоторые значения D — физически невозможными, очевидно, из-за упрощенной формы, используемой для u (форма). Килич [145] предложил использовать аналогичную процедуру при определении октапольного и гексадекапольного моментов.

Метод расчета третьего вириального коэффициента для любого потенциала, который может быть представлен в виде суммы обратных степеней, и потенциала жестких сферических центров был разработан Алдером и Поплом [151]. Этот метод может быть обобщен на случай включения зависящих от ориентации членов, квантовых эффектов, смесей молекул, однако подробные расчеты до настоящего времени не были выполнены. Мак-Квари и Левин [151a] выполнили расчеты второго и третьего вириальных коэффициентов применительно к системе неполярных аксиальных молекул.

Как уже было отмечено в разд. 2.7, в случае зависящего от ориентации потенциала квантовомеханический эффект обусловлен квантованием вращательной энергии. Поправка на диполь-дипольный член в потенциале была рассчитана Штокмайером [138]. Она может быть записана следующим образом:

$$(h^2/I)\,B_{r\,1} = b_0\,[\mu^4/(9\sigma^6k^3T^3)] + \ldots, \qquad (4.153)$$

где I — геометрический момент инерции относительно двух осей, перпендикулярных оси диполя. Во всех случаях, представляющих интерес с точки зрения эксперимента, поправка, вероятно, мала.

Модели с квазицентральным взаимодействием

Интегрирование выражения для второго вириального коэффициента применительно к системе молекул, взаимодействующих по зависящим от ориентации потенциалам, в общем случае представляет собой довольно трудоемкую задачу. В связи с этим было сделано много попыток построить такую модель, которая правильно отражала бы свойства зависящего от ориентации потенциала и сохраняла бы удобство интегрирования, характерное для потенциала центральных сил. Модели подобного типа получили название псевдоцентральных.

Четырехцентровый потенциал Корнера. Эта модель, предложенная Корнером [152], использовалась для описания вторых вириальных коэффициентов цилиндрических молекул. Модель молекулы представляет собой несколько силовых центров, расположенных равномерно по длине цилиндра с образующей $2l$. Силовые центры двух разных молекул взаимодействуют по потенциалу (12—6). Корнер выполнил расчеты для двух, трех и четырех центров (рассматривал соответственно 4, 9 и 16 составляющих взаимодействий между двумя молекулами). Он установил, что три и четыре центра дают очень близкие результаты, и поэтому ограничил подробные расчеты моделью с четырьмя центрами.

Как было показано выше, четырехцентровая модель в действительности является ориентационно зависимой. Ниже рассматривается приближение, преобразующее ее в квазицентральную модель. Предполагается, что общий потенциал, состоящий из 16 отдельных (12—6) взаимодействий, сохраняет форму потенциала (12—6), но параметры его зависят от относительной ориентации двух молекул. Корнер выполнил расчеты для некоторых ориентаций и $l/r_m=0{,}25$, 0,50 и 0,75, где r_m — параметр взаимодействия 12—6 между центрами, описываемый простыми эмпирическими формулами, дающими необходимые результаты. Тогда интегрирование выражения для $B(T)$ осуществляется с помощью разложения подынтегрального выражения по степеням параметра, определяющего несферичность общего потенциала. Результирующее выражение для $B(T)$ представляет ряды эквивалентного сферического вклада плюс температурные производные, причем сферический вклад вычисляется с помощью соответствующим образом определенных средних значений σ (или r_m) и ε. Если обозначить эти величины как $\bar{\sigma}$ и $\bar{\varepsilon}$ и определить

$$y^2=4\bar{\varepsilon}/kT^*=4/T^*, \quad \bar{b}=(2\pi N_0/3)\,\bar{\sigma}^3, \tag{4.154}$$

то классическую часть $B(T)$ можно будеть записать как

$$\frac{B(T)}{\bar{b}}=B^*(y)+\beta\left(\frac{l}{r_m}\right)\left(y^2\frac{d^2B^*}{dy^2}\right)+\ldots, \tag{4.155}$$

где B^* — та же самая функция, которая была табулирована для потенциала Леннарда-Джонса (12—6). Величина $\bar{\sigma}$ для молекулы выражается через σ для индивидуальных центров следующим образом:

$$\left(\frac{\bar{\sigma}}{\sigma}\right)^{1/3}=1+\frac{29}{15}\left(\frac{l}{r_m}\right)+\frac{53}{15}\left(\frac{l}{r_m}\right)^3, \tag{4.156}$$

где $r_m=2^{1/6}\sigma$ — параметр потенциала индивидуальных центров. Величина β в уравнении (4.155) является функцией l/r_m, значения которой сведены в таблицу.

Таким образом, результаты для четырехцентровой модели могут быть представлены в зависимости от трех параметров: σ (или r_m), $\bar{\varepsilon}$ и l. Из трех параметров известны значения лишь двух параметров, так как l определяется структурой молекулы, причем параметры некоторым образом смешаны, ибо σ относится к индивидуальным силовым центрам, а $\bar{\varepsilon}$ — к молекулам. Правда, следует отметить, что такая структура оказывается удобной. Значения β и $\bar{\varepsilon}/\varepsilon_\parallel$ (где $\varepsilon_\parallel$ — максимальная энергия притяжения двух молекул при параллельном расположении) приведены в табл. 4.5 как функция l/r_m. Тот факт, что β имеет очень небольшую величину, показывает, что влияние несферического потенциала на $B(T)$ может быть в значительной степени учтено подгонкой соответствующих параметров сферического потенциала.

Таблица 4.5

Значения функций β и $\bar{\varepsilon}/\varepsilon_\parallel$ для потенциала четырех центров

l/r_m	β	$\bar{\varepsilon}/\varepsilon_\parallel$	l/r_m	β	$\bar{\varepsilon}/\varepsilon_\parallel$
0	0	1,000	0,45	0,0143	0,749
0,15	0,0024	0,889	0,60	0,0159	0,738
0,30	0,0084	0,802	0,75	0,0129	0,772

В аналогичной форме могут быть записаны результаты для коэффициента Джоуля—Томсона:

$$\mu C_p^0=G^*(y)+\beta\left(\frac{l}{r_m}\right)\left(y^2\frac{d^2G^*}{dy^2}\right)+\ldots. \tag{4.157}$$

Корнер [152] табулировал $B^*(y)$, $G^*(y)$ и две вторые производные по y. Аналогичные результаты могут быть также получены из таблиц $B^*(T^*)$ и его первых производных по T^* для потенциала (12—6). Последние таблицы численно более точны, но не так удобны по форме, как таблицы Корнера. То обстоятельство, что

ряд для $B(T)$ и μc_p^0 заканчивается членом с первой производной, ограничивает интервал температур, в котором получаются удовлетворительные результаты, параметрами $T^*>1$ или $y<2$. Это составляет примерно $^3/_4$ критической температуры.

Корнер дает также простые приближения для оценки первой квантовой поправки $B(T)$ и μc_p^0 по известным критическим значениям температуры и объема. Эти приближения основываются на результатах расчетов, выполненных применительно к потенциалу Букингема—Корнера [122].

Квазисферический потенциал. Эта модель, по своей идее подобная четырехцентровому потенциалу Корнера, состоит из ряда силовых (12—6) центров, распределенных по сферической поверхности. Такая модель неоднократно обсуждалась [153], однако ее систематическое исследование применительно к вириальным коэффициентам впервые было проведено Хаманном и Ламбертом [113]. Они рассмотрели квазисферические молекулы формы AB_4 с атомом A в центре и четырьмя атомами B, равномерно распределенными по поверхности. Тогда средний межмолекулярный потенциал получается просто путем добавления 25 межатомных потенциалов и усреднения суммы по всем молекулярным направлениям. Приближенное исследование целого ряда реальных молекул показало, что длина связи A—B должна быть взята равной $r_m/2$, где r_m — параметр межатомных потенциалов (12—6), которые принимаются одинаковыми для любых двух атомов (т. е. $u_{AA}=u_{AB}=u_{BB}$). Таким образом, общий межмолекулярный потенциал получается в виде достаточно сложной алгебраической функции расстояния R между центрами молекул, но может достаточно хорошо аппроксимироваться одним потенциалом типа потенциала Леннарда-Джонса по R. Хаманн и Ламберт нашли, что для интервала $0{,}85<R/R_m<1{,}8$ хорошее приближение дает потенциал (28—7), и рассчитали таблицы $B^*_{\text{класс}}$ для $T^*=0{,}4\div4{,}0$. Они рассчитали также два значения $C^*_{\text{класс}}$ при $T^*=0{,}5$ и $0{,}8$ и оценили следующие значения по отношению к значениям $C^*_{\text{класс}}$ для потенциалов (12—6), (∞—6) и (∞—7). Два последних потенциала по существу являются потенциалами Сюзерленда. Таблицы $C^*_{\text{класс}}$ для этих потенциалов Сюзерленда были составлены Хаманном и Ламбертом.

Потенциал (28—7) не дает больших преимуществ по сравнению с потенциалом (12—6) в описании экспериментальных значений $B(T)$, за исключением тетраметилметана $C(CH_3)_4$. Этот потенциал также дает расхождение, не превышающее ошибку эксперимента. Единственная квазисферическая молекула, для которой сообщались величины $C(T)$, — это молекула тетрафторметана CF_4. Однако выводы из существующего соответствия между экспериментальными данными вследствие имеющих место эффектов неаддитивности в действительности неопределенны. Потенциал (28—7) дает некоторое преимущество при определении значений величин другого сорта, например размера молекулы и критических постоянных.

Полный потенциал сферической оболочки был рассмотрен Де Рокко и Гувером [154]. Они взяли предельный случай — непрерывное распределение силовых центров по сферической оболочке диаметром d без силового центра в центре сферы. Этот потенциал является функцией расстояния R между центрами сфер и характеризуется параметрами ε, R_m и d. Таблицы $B_{\text{класс}}/b_m$, где $b_m=(2\pi N_0/3)R_m^3$, имеются для T^* от 0,2 до 400 и для значений R_m/d от 1,2 до 4,0. Значение $R_m/d=\infty$ соответствует простому потенциалу (12—6). Де Рокко [154a] также вычислил значения $B(T)$ для квазисферического потенциала, отталкивательная ветвь которого соответствует потенциалу жестких сфер, а дальнодействующая составляющая определяется членом R^{-6}. Эта модель представляет интерес в связи с осмотическим давлением растворов нейтральных сферических макромолекул.

Вообще потенциал сферической оболочки дает намного лучшие результаты в описании экспериментальных значений $B(T)$ по сравнению с потенциалом (12—6). Этого и следовало ожидать, так как первый потенциал содержит три свободно варьируемых параметра, а потенциал (12—6) — только два. Тем не менее параметры потенциала сферической оболочки, получаемые из экспериментальных значений $B(T)$, согласуются с выделенными из данных по размерам молекул и плотности жидкости. Маккинли и Рид [155] использовали эту модель для расчетов простых многоатомных молекул. Они изучали взаимодействие между атомами двух многоатомных молекул на основании данных для идеального и двухатомного газов, а затем вычисляли вторые вириальные коэффициенты. Сторвик, Сперлинг и Де Рокко [156] также рассчитали аддитивный третий вириальный коэффициент для потенциала сферической оболочки и сравнили результаты расчета с экспериментальными данными для семи сферических молекул (включая Kr и Xe). Применительно к более простым молекулам модели сферической оболочки и (12—6) примерно одинаково хорошие, однако первая имеет преимущество для действительно сферических молекул. В связи с тем что энергию обмена и дисперсионную энергию для многоатомных молекул можно представить квазисферическим потенциалом, имеет смысл расширить модель, включив в нее ориентационно зависимые члены, соответствующие взаимодействию между постоянными мультипольными моментами. В результате получается более сложная модель, в которой зависимость от ориентации связывается с квазисферическим ядром, а часть модели остается незатронутой. Де Рокко,

Сперлинг и Сторвик [156, 157] включили мультипольные моменты в потенциал сферической оболочки, в результате чего было достигнуто значительно лучшее согласие с экспериментом без введения новых параметров потенциала. Кроме того, можно рассмотреть обратную задачу по оценке квадрупольных и октапольных моментов из экспериментальных данных для второго вириального коэффициента $B(T)$. В случае более сложных молекул рассматриваемая модель может быть усовершенствована добавлением некоторого ориентационно зависимого члена u(форма) к центральному потенциалу (стр. 228). Боттомли и Сперлинг [158] исследовали модель, полученную добавлением квадруполей к потенциалам (28—7) и (18—6).

Потенциал Кихары. Кихара [23, 50, 159] показал, каким образом результаты, справедливые для несферических жестких тел (стр. 189), можно обобщить на случай модели, которая сохраняет некоторые особенности силового поля с угловой зависимостью и вместе с тем в математическом отношении остается самой простой из всех моделей центральных сил. Молекулярная модель Кихары состоит из жесткого выпуклого ядра, на которое снаружи наложено силовое поле. При математическом рассмотрении модели было сделано упрощающее предположение, что энергия взаимодействия двух таких молекул определяется лишь кратчайшим расстоянием ρ между поверхностями двух ядер. При этом важно подчеркнуть, что ρ — расстояние не между центрами ядер, а между двумя ближайшими точками поверхностей ядер. Рассматриваемую модель можно представить как предельный случай силовых центров, равномерно распределенных по поверхностям ядер; при этом силы настолько быстро изменяются с расстоянием, что заметный вклад в энергию взаимодействия дают только два ближайших силовых центра.

При очень высоких температурах второй вириальный коэффициент для такой центровой модели должен просто иметь значение, соответствующее потенциалу жесткого ядра. Выше были приведены аналитические выражения различного вида для ряда центровых моделей (стр. 189). Однако представляется целесообразным записать выражение для второго вириального коэффициента в виде, удобном для исследования моделей, не имеющих объема, например плоских дисков или стержней:

$$B(T=\infty)/N_0 = v_0 + s_0(M/4\pi), \qquad (4.158)$$

где v_0 — объем ядра; s_0 — площадь поверхности; M — средняя кривизна, определяемая уравнением (4.54). Результат эквивалентен уравнению (4.53), хотя и записан в несколько ином виде. Дополнительное силовое поле выбрано с целью получения потенциала типа $(n-m)$, где ε — глубина потенциальной ямы, а ρ_m — кратчайшее расстояние между поверхностями центров, для которых существует этот минимум. Аналитическое выражение для $B(T)$ в явном виде может быть получено по методу, который ранее использовал Леннард-Джонс, разлагая экспоненту подынтегрального выражения в степенной ряд. Окончательный результат можно представить в следующем виде [23, 50, 159]:

$$B(T)/N_0 = [v_0 + s_0(M/4\pi)] + [s_0 + (M^2/4\pi)]\rho_m F_1(T^*) + M\rho_m^2 F_2(T^*) + (2\pi/3)\rho_m^3 F_3(T^*), \qquad (4.159)$$

где $T^* = kT/\varepsilon$, а $F_j(T^*)$ есть функции n, m и T^*, которые представляют собой бесконечные ряды. Кихара свел в таблицу значения $F_j(T^*)$ для случая $n=12$ и $m=6$, т. е. применительно к обычному потенциалу (12—6). Более полные таблицы были составлены Коннолли и Кандаликом [160]. Значения v_0, s_0 и M для целого ряда моделей различной формы были вычислены Кихарой [23, 50, 159].

Особый случай модели сферического центра исследовался численными методами. Были получены таблицы значений $B^*_{\text{класс}}$ как функции T^* и приведенного диаметра центра [160а]. Шервуд и Праузниц [112] подготовили также таблицы, включающие $C^*_{\text{класс}}$ и неаддитивный вклад в $C^*_{\text{класс}}$ для модификации модели Кихары трех тел с дисперсионными силами. Питцер [161] исследовал модель Кихары, учитывая лишь отталкивательную часть потенциала r^{-12}, и обобщил эту модель, распределив часть притяжения потенциала r^{-6} по поверхности центра аналогично тому, как это было сделано в модели сферической оболочки. Питцер нашел, что этот потенциал воспроизводится вполне удовлетворительно в области вблизи минимума потенциала модели (12—6) с меньшим диаметром центра. Были проведены также приближенные расчеты, в которых модель центра сочеталась с дипольным [161, 162] и квадрупольным [161а] взаимодействиями. Первая и вторая квантовые поправки были представлены в виде таблиц для модели сферического центра [163].

Параметрами модели Кихары являются ε, ρ_m и любой третий параметр, характеризующий форму и размер центра. Первоначально Кихара предлагал находить параметры, связанные с формой и размером, на основании данных о строении молекул, а значения ε и ρ_m выбирать из условий наилучшего описания экспериментальных данных по $B(T)$. Позднее был предложен метод, согласно которому параметр формы выбирается на основании структурных данных, а параметр размера — через третий, масштабный параметр [160, 161, 161а]. Таким образом, экспериментальные данные по $B(T)$ для различных молекул могут быть описаны в пределах ошибки эксперимента, а значения параметра

16 Заказ № 42

размера удовлетворительно отражают имеющиеся данные о строении молекул. В самом деле, данные по $B(T)$ настолько нечувствительны к тонким свойствам межмолекулярных сил, что модель сферического центра удовлетворительна для всех молекул, за исключением молекул сильно вытянутой формы. Однако модель Кихары (12—6), несомненно, является эмпирическим усовершенствованием простой модели (12—6). Даже данные для тяжелых инертных газов лучше могут быть описаны моделью сферического центра с диаметром, равным примерно $0{,}1\rho_m$ [161a, 164].

Среди различных квазисферических потенциалов модель сферической оболочки, по-видимому, должна иметь лучшую физическую основу, чем модель сферического центра. Однако это вряд ли препятствовало популярности и распространению последней модели. Причинами скорее были большая математическая сложность и запоздалое появление модели Кихары в теории и практике расчетов вириальных коэффициентов. Действительно, если рассмотреть физическую основу модели Кихары, то результаты, полученные с ее использованием, кажутся удивительными. Сперлинг и Де Рокко [165] исследовали этот вопрос с помощью разложения второго вириального коэффициента в ряды по степеням d/R_m для моделей сферической оболочки и сферического центра. Выражение для второй модели содержит дополнительные члены порядка d/R_m и $(d/R_m)^3$, которые соответствуют дальнодействующим дипольным взаимодействиям. Этим объясняется, почему модель Кихары хорошо описывает экспериментальные данные для диполярных и квадруполярных газов и почему дополнительный учет дипольных и квадрупольных взаимодействий почти не приводит к улучшению модели. Другим недостатком модели является то, что потенциалы (16—6) и (18—6) описывают свойства газа так же хорошо, причем в математическом отношении осуществить это значительно удобнее [113a].

Интегралы столкновений и расчет транспортных свойств

Как указывалось в разд. 4.2, критерием надежности модели межмолекулярного взаимодействия является не только хорошее воспроизведение второго вириального коэффициента, но также и одновременное описание других свойств. Среди других свойств коэффициенты переноса, безусловно, весьма важны для рассматриваемой задачи. Третьи вириальные коэффициенты и кристаллические свойства меньше подходят для этой цели, так как их интерпретации мешает эффект, обусловленный неаддитивностью межмолекулярных сил. Выше уже упоминалось, что второй вириальный коэффициент не очень чувствителен к тонким свойствам межмолекулярных сил. Следовательно, польза различных моделей и таблиц, приведенных в настоящей главе, в значительной степени определяется существованием аналогичных результатов для коэффициентов переноса. Ниже перечисляются имеющиеся таблицы и обсуждаются возможности их использования для расчета транспортных свойств. Такие таблицы обычно включают значения интегралов столкновений, усредняющих распределение скоростей по сечению.

Ниже обсуждаются результаты расчета интегралов столкновений для различных моделей в том порядке, в котором они уже использовались в этой главе.

Интегралы столкновений для жестких упругих сфер выражаются просто. Они включают только геометрические параметры, характеризующие сечения столкновения двух сфер. Выражение для мягких сфер (точечных центров отталкивания) более сложно и обычно требует численного интегрирования. Результаты для потенциалов по обратным степеням были обобщены Кихарой, Тейлором и Гиршфельдером [166]. Результаты для экспоненциальных потенциалов были рассчитаны и табулированы Мончиком [166a].

Интегралы столкновений для потенциальной ямы впервые были вычислены Холлераном и Халбертом [167]. В дальнейшем Браш и Лоуренс [167a] выполнили более точные расчеты для больших значений параметров.

Хасс и Кук [168] впервые получили результаты для потенциала Сюзерленда (∞—4). Аналогичные расчеты для потенциала (∞—6) были проведены Котани [168a].

Самое большое внимание привлек потенциал Леннарда-Джонса. Интегралы столкновений для потенциала (8—4) рассчитаны Хассе и Куком [169], а для потенциала (12—4), представляющего собой частный случай потенциала (12—6—4), — Мейсоном и Шампом [125]. Большое число расчетов было выполнено для потенциала (12—6), причем лучшие результаты, существовавшие до 1954 г., были обобщены в монографии Гиршфельдера, Кертиса и Бёрда [3]. Однако позднее аналогичные расчеты были повторены с использованием более совершенных быстродействующих ЭВМ, причем была достигнута более высокая точность. Самыми точными на сегодняшний день являются расчеты Мончика и Мейсона [148] до kT/ε от 20 до 30. Для более высоких температур наиболее достоверными являются результаты Айтина, Глюка и Свехла [170, 171]. Интегралы столкновений для потенциала (12—6) применительно к случаю квантовых газов рассчитаны в работе [172]; интегралы столкновений для моделей (9—6) [173] и (16—6), (18—6) [113a] были вычислены лишь недавно.

Интегралы столкновений для потенциала exp(—6) вычислены Мейсоном [174], а экстраполированные значения приведены Мейсоном и Райсом [120a].

Потенциал (12—6—4) исследовали Мейсон и Шамп [125]. Так же как и модели (∞—4) и (8—4), эта модель первоначально была создана для описания движения ионов в газах.

Расчеты для потенциала Морзе впервые были выполнены Лоули и Гиршфельдером [175]. Некоторые из полученных ими результатов при низких температурах, оказавшиеся ошибочными, были исправлены Смитом и Мунном [171]. Обширные таблицы расчетных значений независимо были составлены также Самуйловым и Цителаури [175а].

Интегралы столкновений для потенциала Штокмайера (12—6—3) были вычислены Мончиком и Мейсоном [148] в предположении, что эта модель так же, как и потенциал (12—6—5) [148а], является эффективно центральной.

Были исследованы также некоторые псевдоцентральные силовые модели. Интегралы столкновений для модели (28—7) были рассчитаны Мак-Кубри и Сингхом [173] и Смитом, Мейсоном и Мунном [173], а для модели сферической оболочки — Де Рокко, Сторвиком и Сперлингом [177]. Баркер, Фок и Смит [178] рассчитали интегралы столкновений для потенциала Кихары.

Расчет интегралов столкновений математически гораздо сложнее, чем расчет второго вириального коэффициента для тех же силовых моделей. Несмотря на то что практически для всех разумных моделей центральных сил в настоящее время могут быть выполнены расчеты с помощью существующих вычислительных программ [171], никому еще не удалось добиться успеха в расчете интегралов столкновений для реальной, зависящей от ориентации силовой модели. Такие модели с помощью некоторых физических допущений сначала должны быть приведены к модели центральных сил, и только после этого задача становится математически разрешимой [148, 148а].

4.6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИЛ

Как уже неоднократно упоминалось, параметры силовых моделей получают числовые значения только после описания экспериментальных данных по второму вириальному коэффициенту, однако методы такого описания еще не обсуждались. Существует пять основных методов, которые обычно используются для описания экспериментальных значений вторых вириальных коэффициентов:

1) метод отдельных точек;
2) метод эмпирических уравнений;
3) метод параллельного переноса осей;
4) метод сечения кривой;
5) приближение по методу наименьших квадратов.

Метод отдельных точек является самым простым и грубым. Для двухпараметрической модели выбираются две экспериментальные точки, а параметры потенциала подгоняют таким образом, чтобы описать эти точки. Это удобно сделать, рассматривая отношение экспериментальных значений второго вириального коэффициента

$$\frac{B(T_1)}{B(T_2)} = \frac{B^*(T_1^*)}{B^*(T_2^*)}. \qquad (4.160)$$

Затем методом проб и ошибок выбирают такой параметр ε, чтобы теоретическое отношение в правой части уравнения (4.160) стало равным экспериментальному отношению в левой части. Значение σ рассчитывают далее с учетом найденного ε и одного экспериментального значения $B(T)$. Этот метод, подробно описанный Гиршфельдером, Кертисом и Бёрдом [179], не может быть рекомендован, так как он не в состоянии учесть всю совокупность экспериментальных данных и случайные ошибки экспериментов.

Иногда достаточно простое эмпирическое уравнение может удовлетворительно описывать как теоретические, так и экспериментальные значения вторых вириальных коэффициентов. Сравнение констант двух эмпирических уравнений позволяет определять параметры потенциала. Например, Штокмайер и Битти [180] отметили, что величины $B^*_{\text{класс}}$ для потенциала Леннарда-Джонса (12—6) в интервале $1 < T^* < 5$ могут быть достаточно точно аппроксимированы уравнением

$$(B^*_{\text{класс}})(T^*)^{1/4} = 1{,}064 - 3{,}602(1/T^*). \qquad (4.161)$$

Аналогично экспериментальные результаты часто представляются линейной зависимостью между $BT^{1/4}$ и $1/T$, дающей высокую точность в описании $B(T)$:

$$BT^{1/4} = a - b/T, \qquad (4.162)$$

где a и b — постоянные, зависящие от природы рассматриваемого газа. Параметры b_0 и ε могут быть легко определены из сравнения уравнений (4.161) и (4.162), причем наклон b равен $3{,}602 b_0 (\varepsilon/k)^{5/4}$, а значение a равно $1{,}064 b_0 (\varepsilon/k)^{1/4}$. Между прочим, если экспериментальные данные описываются уравнением с двумя постоянными, то из таких данных можно определить только двухпараметрическую силовую модель. Эмпирически была показана почти линейная зависимость $BT^{1/4}$ от $1/T$ в широком интервале температур для большого числа газов, что еще раз показывает нечувствительность второго вириального коэффициента к тонким деталям, касающимся межмолекулярных сил.

Графический метод переноса осей впервые был использован Кеезомом [181], а позднее развит Леннардом-Джонсом [40в]. Для двухпараметрического потенциала можно написать $B = b_0 B^*$ и $T^* = kT/\varepsilon$. После логарифмирования этих уравнений получаем выражения

$$\log B = \log B^* + \log b_0, \quad (4.163)$$

$$\log T = \log T^* + \log (\varepsilon/k). \quad (4.164)$$

Таким образом, $\log B$ отличается от $\log B^*$ на аддитивную постоянную; аналогично различаются $\log T$ и $\log T^*$. Следовательно, график зависимости $\log B$ от $\log T$ может быть совмещен параллельным переносом осей с графиком теоретической зависимости $\log B^*$ от $\log T^*$. Обычно экспериментальную зависимость строят на листе тонкой бумаги, затем передвигают ее относительно теоретической зависимости, достигая наилучшего согласования. Тогда смещение параллельно оси B дает величину b_0, а смещение параллельно оси T — величину $\log(\varepsilon/k)$. При использовании трехпараметрического потенциала теоретическая зависимость представляет собой семейство кривых — одно для каждого значения третьего параметра. Третий параметр принимается для случая наилучшего совпадения экспериментальной зависимости с теоретической. Такие решения почти невозможно сделать на основании только данных по второму вириальному коэффициенту. Преимуществами метода переноса являются использование всех экспериментальных данных и простота проверки различных вариантов параметров. К недостаткам метода относятся его некоторая субъективность и неуправляемость в том случае, когда возникает необходимость полнее использовать очень точные данные.

Метод сечения кривой также представляет собой графический метод. Впервые его использовал Букингем [182]. Этот метод имеет несколько основных вариантов. Для отдельного экспериментального значения $B(T)$ при данной температуре существует бесконечное число пар параметров (ε, b_0), которые будут воспроизводить это значение для любой частной модели. Предварительно задаются величиной ε, затем вычисляют T^* и $B^*(T^*)$, а также b_0 из B^* и экспериментального значения B на основе соотношения $b_0 = B(T)/B^*(T^*)$. Расчет может быть повторен для нового значения ε_0.

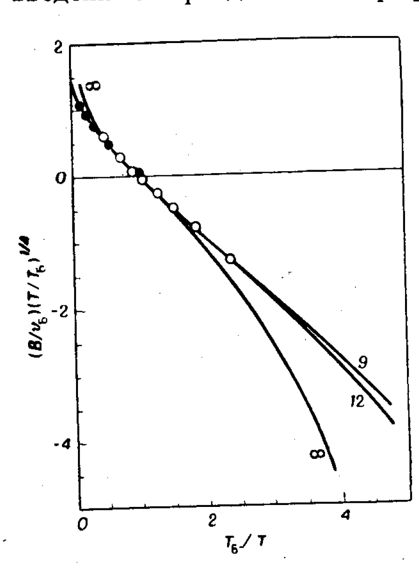
Таким образом, получается кривая зависимости b_0 от ε — одна кривая для каждого экспериментального значения $B(T)$. Если модель выбрана удачно, то существует единственная пара величин (ε_0, b_0), воспроизводящая все экспериментальные $B(T)$ данные, и тогда все кривые пересекаются в одной точке. Из-за ошибки эксперимента и несовершенства моделей обычно они пересекаются в какой-то области в координатах $\varepsilon - b_0$, поэтому в качестве компромисса выбирают центр этой области. Если используется трехпараметрический потенциал, то для каждого заданного значения третьего параметра строится все семейство пересекающихся кривых и выбирается то его значение, для которого область пересечения является наименьшей. Преимуществом метода является наглядное представление качества описания эксперимента моделью и интервала температур, в котором это описание удовлетворительно. Для неудачных моделей кривые вообще не пересекаются. К недостаткам метода относится большое количество необходимых графических построений и отсутствие простой корреляции между областью пересечения и отклонением между расчетными и экспериментальными значениями $B(T)$.

Вся процедура описания экспериментальных данных может быть существенно механизирована с помощью обычных численных методов, которые становятся все более популярными по мере распространения быстродействующих ЭВМ. Обычно как критерий описания выбирается метод наименьших квадратов, но применяемое аналитическое определение нельзя использовать, так как теоретическая зависимость параметров нелинейна. При наличии большой вычислительной машины минимизация среднеквадратичного отклонения может быть выполнена непосредственно численным методом [104]. Если такие вычисления невозможны, то используется аналитический метод последовательных приближений [183—183б]. Первое приближение для параметров потенциала берется, например, из графического метода, затем относительно этих параметров производится разложение в ряд Тейлора. При сохранении первых членов разложения относительно корректирующих поправок к параметрам потенциала получается система линейных уравнений. Если первое приближение параметров оказывается слишком грубым, то всю процедуру можно повторить, начиная со второго приближения, полученного в первом цикле. Уолли и Шнейдер [183а] применяли этот метод для определения параметров потенциала из вторых вириальных коэффициентов, а также в расчетах для некоторых инертных газов. Этот же метод расчета применялся для метана и закиси азота [183б].

Интересно исследовать поведение вириальных коэффициентов при некоторых изменениях в силовой модели, чтобы определить, какой объем информации может быть получен из экспериментальных данных. Одно из таких сравнений (фиг. 4.4) показывает, что второй вириальный коэффициент для прямоугольной потенциальной ямы совсем не зависит от ширины ямы, хотя третий вириальный коэффициент в этом смысле уже более чувствителен. Подобное сравнение дается на фиг. 4.6, где вторые вириальные коэффициенты для нескольких потенциалов Леннарда-Джонса (n — 6) нанесены на график Битти—Штокмайера [180],

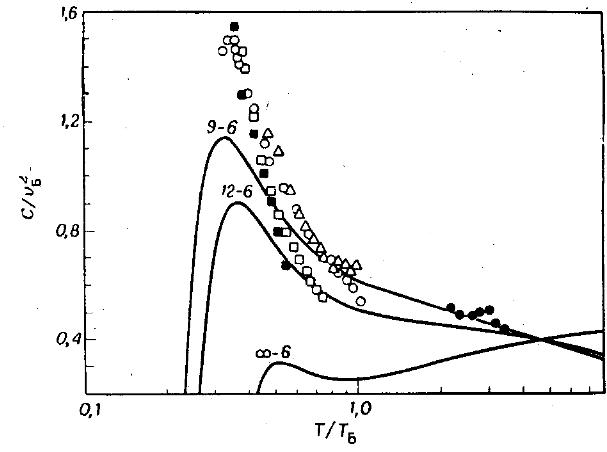
представляющий собой зависимость $(B/v_Б)(T/T_Б)^{1/4}$ от $(T_Б/T)$. Здесь $T_Б$ и $v_Б$ — значения температуры и объема в точке Бойля, введенные в разд. 4.1. Из графика видно, что очень трудно выбрать один из трех потенциалов без проведения точных измерений для очень широкого интервала температур. Достаточно широкий интервал температур, в котором кривые и экспериментальные данные почти линейны, показывает, что определение более двух параметров потенциала из экспериментальных данных также сопряжено с трудностями.

Соответствующие третьи вириальные коэффициенты и экспериментальные данные для нескольких инертных газов приведены на фиг. 4.7. Напрашивается весьма заманчивый вывод о том, что



Фиг. 4.6. Второй вириальный коэффициент для некоторых потенциалов (n — 6) на графике Битти—Штокмайера.

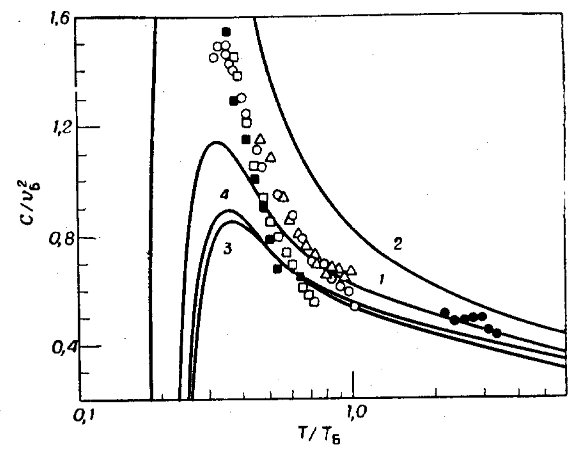
Экспериментальные данные: ○ аргон; ● неон.



Фиг. 4.7. Приведенные значения третьего вириального коэффициента для инертных газов и расчетные кривые для потенциалов (9 — 6), (12 — 6) и (∞ — 6).

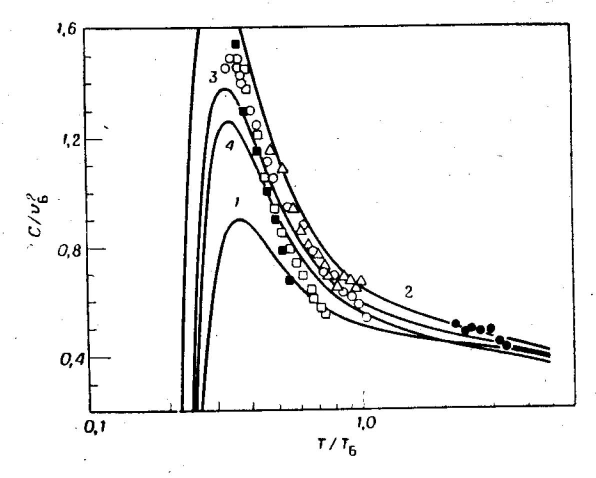
Экспериментальные данные: ● неон [204]; ○ аргон [205, 206]; △ криптон [207]; □ ксенон [208]; ■ ксенон [209].

экспериментальных значений $B(T)$ и $C(T)$, взятых вместе, может быть достаточно для определения более чем двух параметров потенциала, связанных поправкой на неаддитивность потенциала. Это показано на фиг. 4.8 и 4.9, где для пары потенциалов



Фиг. 4.8. Приведенный третий вириальный коэффициент для потенциала (9 — 6).

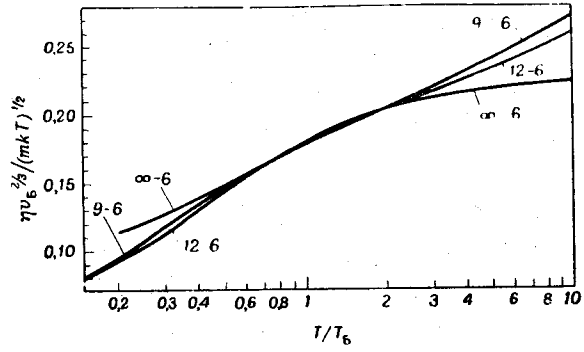
1 — парная аддитивность; *2* — аддитивность плюс дисперсионная неаддитивность; *3* — аддитивность плюс дисперсионная неаддитивность плюс неаддитивность отталкивания (гауссова модель); *4* — аддитивность плюс дисперсионная неаддитивность плюс неаддитивность отталкивания (искаженная модель). Обозначения экспериментальных данных те же, что и на фиг. 4.7.



Фиг. 4.9. Приведенный третий вириальный коэффициент для потенциала (12 — 6).

Обозначения кривых и экспериментальных данных те же, что и на фиг. 4.8.

(9—6) и (12—6) приведены дисперсионная и обменная неаддитивные поправки, рассчитанные Шервудом, Де Рокко и Мейсоном [87а]. Результаты для двух пар потенциалов совершенно различны. Может быть сделан основной вывод о значительном уменьшении неаддитивных поправок, а также о том, что неаддитивные поправки чувствительны к выбору модели потенциала. Очевидно, что успех наших знаний о тройном взаимодействии зависит от развития наших представлений о парном взаимодействии. Неаддитивные поправки также ставят под сомнение использование данных о кристалле для определения потенциалов двойного взаимодействия.



Фиг. 4.10. Значения вязкости для некоторых потенциалов $(n-6)$.

Гораздо лучшие перспективы имеют место при использовании коэффициентов переноса, особенно вязкости, в сочетании с $B(T)$. Транспортные свойства также определяются двойным взаимодействием при обычных плотностях газа. На фиг. 4.10 представлен график зависимости безразмерных величин $\eta v_Б^{2/3}/(mkT)^{1/2}$ от $T/T_Б$, где η — коэффициент вязкости, для тех же самых потенциалов $(n-6)$, которые приведены на фиг. 4.6 и 4.7. Кривые располагаются очень близко друг к другу вблизи температуры Бойля, хотя детальный анализ показывает, что они расходятся больше, чем соответствующие кривые $B(T)$, особенно при высоких температурах. Таким образом, $B(T)$ и $\eta(T)$ можно использовать вместе в благоприятных случаях для определения более чем двух параметров потенциала, что было впервые сделано Мейсоном и Райсом [184]. В самое последнее время благодаря использованию быстродействующих ЭВМ было проведено полное обширное исследование моделей и методов описания эксперимента, что раньше не было возможным. Теперь принято анализировать $B(T)$ и $\eta(T)$ вместе. Из последних работ в рассматриваемом направлении необходимо отметить работы Коновалова и Карра́

[129а], Мунна и Смита [132, 185], Баркера, Фока и Смита [178], Даймонда, Ригби и Смита [113а, 133], Смита, Мейсона и Мунда [173], Кляйна [186] и Гото и Стюарта [187].

Среди других свойств, которые могут дать информацию по моделям взаимодействия двух тел, можно назвать сечение рассеяния, получаемое из экспериментов с молекулярными пучками. Этот метод является многообещающим, хотя он только начал развиваться количественно в интервале тепловой энергии. Особенно привлекательной является возможность почти независимого определения параметров ε и σ из измерений «радуги», «теней» и других явлений интерференции. Опубликовано несколько обзоров работ такого типа [99, 100, 188, 189]. Для таких свойств, как $B(T)$ и $\eta(T)$, параметры связаны вместе так, что небольшое изменение одного из них может компенсироваться соответствующим изменением другого параметра без заметного отклонения в описании экспериментальных данных.

4.7. СМЕСИ ГАЗОВ

Общая теория вириальных коэффициентов приведена в разд. 2.8. Здесь рассматриваются существующие методы численного расчета и обсуждаются имеющиеся таблицы. Как уже было показано, основная проблема состоит в расчете вириальных коэффициентов B_{ij}, C_{ijk} и т. д., характеризующих взаимодействия между разнородными частицами. Расчет B_{ij} осуществляется сравнительно легко, тогда как аналогичный расчет высших коэффициентов выполняется гораздо сложнее. Во многих случаях B_{ij} получаются из вторых вириальных коэффициентов чистых компонент B_{ii} или B_{jj} простым изменением масштаба. Так, если потенциалы u_{ij}, u_{ii}, u_{jj} могут быть представлены потенциалом $(n-6)$, то для B_{ij} будут справедливы те же выражения, что и для B_{ii} с σ_{ij} и ε_{ij} вместо σ_{ii} и ε_{ii}. Значения σ_{ij} и ε_{ij} лучше всего определять из экспериментальных данных для смесей, однако в связи с тем, что достаточно точные измерения для смесей, как правило, отсутствуют, приходится находить σ_{ij} и ε_{ij} из известных значений σ_{ii}, σ_{jj}, ε_{ii} и ε_{jj} с помощью специальных предположений, называемых обычно правилами комбинирования. Хотя эти правила часто имеют теоретическую основу, они сопровождаются такими сильными упрощениями, что должны рассматриваться как полуэмпирические правила, которые в конечном счете подтверждаются при сравнении с экспериментом.

Ниже впервые в настоящей работе рассматриваются некоторые методы расчета B_{ij}, C_{ijk} и D_{ijkl} и затем обсуждаются общепринятые правила комбинирования.

Вириальные коэффициенты для смесей

Не нарушая общности выводов, для второго вириального коэффициента можно перейти от многокомпонентных смесей к бинарным, так как B_{ij} включает только двойные взаимодействия. Для любого центрального потенциала расчет B_{12} не отличается от расчетов B_{11} и B_{22}, причем требуется только изменение масштаба параметров энергии и расстояния ε и σ. Это не всегда справедливо для потенциалов, зависящих от ориентации частиц. Для диполь-дипольного и квадруполь-квадрупольного взаимодействий необходимо лишь заменить μ^2 и Θ^2 на $\mu_1\mu_2$ и $\Theta_1\Theta_2$ соответственно, что очевидно из формы потенциалов $u(\mu, \mu)$ и $u(\Theta, \Theta)$, приведенных в уравнениях (4.66) и (4.68). Из выражений для потенциалов очевидно также, что изменение масштаба нельзя использовать для ряда таких взаимодействий, как диполь — квадруполь и диполь — индуцированный диполь, взаимодействий, обусловленных анизотропией дисперсионных сил, и т. д. В случае функций $H_i(y)$, предложенных Букингемом и Поплом, их аргумент допускает изменение масштаба ε. Однако при этом коэффициенты функций $H_i(y)$ должны быть пересчитаны с использованием необходимой формы u_{12}. Многие из этих коэффициентов были рассчитаны Киличем [56, 145]. Здесь обсуждаются наиболее важные из простых случаев. В качестве модели рассмотрим потенциал (12 — 6) плюс различные ориентационно зависимые члены, причем B_{12} приводится к безразмерному виду с помощью параметров σ_{12} и $y_{12}^2=4\varepsilon_{12}/kT$. Для модели с точечными диполями и квадруполями, внесенными в анизотропически поляризованную молекулу, определим приведенные дипольные моменты, квадрупольные моменты и поляризуемость через ε_{12} и σ_{12}:

$$\mu_1^*=\frac{\mu_1}{(\varepsilon_{12}\cdot\sigma_{12}^3)^{1/2}},\quad \Theta_1^*=\frac{\Theta_1}{(\varepsilon_{12}\sigma_{12}^5)^{1/2}},\quad \alpha_1^*=\frac{\bar{\alpha}_1}{\sigma_{12}^3} \text{ и т. д.} \tag{4.165}$$

Тогда результаты можно записать в следующем виде:

$$B_{12}^*(\mu, \Theta)=-\frac{1}{128}\Big[H_8(y_{12})\left(\mu_1^{*2}\Theta_2^{*2}+\mu_2^{*2}\Theta_1^{*2}\right)- -\frac{2}{5}y_{12}^*H_{11}(y_{12})\,\mu_1^{*2}\mu_2^{*2}\Theta_1^*\Theta_2^*-\frac{6}{35}y_{12}^2H_{13}(y_{12})\times \times\Theta_1^*\Theta_2^*\left(\mu_2^{*2}\Theta_2^{*2}+\mu_2^{*2}\Theta_1^{*2}\right)+\ldots\Big], \tag{4.166}$$

$$B_{12}^*(\mu, \mu_{\text{инд}})=-\frac{\mu_1^{*2}\mu_2^{*2}y_{12}^2}{3840}\Big\{H_{12}(y_{12})\Big[\mu_1^{*2}\alpha_2^*\left(1+\frac{4}{5}\varkappa_2+\ldots\right)+ +\mu_2^{*2}\alpha_1^*\left(1+\frac{4}{5}\varkappa_1+\ldots\right)\Big]+\frac{1}{7}y_{12}^4H_{18}(y_{12})\,\mu_1^{*2}\mu_2^{*2}\times \times\Big[\mu_1^{*2}\alpha_2^*\left(1+\frac{8}{7}\varkappa_2+\ldots\right)+\mu_2^{*2}\alpha_1^*\left(1+\frac{8}{7}\varkappa_1+\ldots\right)\Big]+\ldots\Big\}, \tag{4.167}$$

$$B_{12}^*(\Theta, \mu_{\text{инд}})=-\frac{3}{32y_{12}^2}\Big[H_8(y_{12})\left(\Theta_1^{*2}\alpha_2^*+\Theta_2^{*2}\alpha_1^*\right)- -\frac{6}{35}y_{12}^2H_{13}(y_{12})\,\Theta_1^*\Theta_2^*\left(\Theta_1^{*2}\alpha_2^*\varkappa_2+\Theta_2^{*2}\alpha_1^*\varkappa_1\right)+\ldots\Big], \tag{4.168}$$

$$B_{12}(\text{аниз})=-\frac{1}{40}\left[(\varkappa_1^2+\varkappa_2^2)+\frac{19}{5}\varkappa_1^2\varkappa_2^2\right]H_{12}(y_{12})+\ldots, \tag{4.169}$$

$$B_{12}^*(\Theta\times\text{аниз})=\frac{9}{100}H_{11}(y_{12})\,\Theta_1^*\Theta_2^*\varkappa_1\varkappa_2+\ldots \tag{4.170}$$

и т. д.

Аналогичные обобщения для B_{12} можно сделать и применительно к модели Кихары [159, 190, 190а]. В этом случае внешнее силовое поле обычно выбирается в форме потенциалов (12 — 6):

$$u_{12}(\rho)=\varepsilon_{12}\left[(\rho_{12}/\rho)^{12}-2(\rho_{12}/\rho)^6\right], \tag{4.171}$$

где ρ_{12} — кратчайшее расстояние между двумя поверхностями разнородных центров, когда энергия притяжения достигает максимального значения ε_{12}. Тогда для B_{12} получаем следующий результат:

$$B_{12}(T)/N_0=\left[\frac{1}{2}(v_{01}+v_{02})+(8\pi)^{-1}(s_{01}M_2+s_{02}M_1)\right]+ +\left[1/2(s_{01}+s_{02})+(4\pi)^{-1}M_1M_2\right]\rho_{12}F_1(T_{12}^*)+ +\frac{1}{2}(M_1+M_2)\rho_{12}^2F_2(T_{12}^*)+(2\pi/3)\rho_{12}^3F_3(T_{12}^*), \tag{4.172}$$

где v_{01}, s_{01} и M_1 — соответственно объем, поверхность и средняя кривизна сферы молекулы 1. Аналогичный смысл имеют величины v_{02}, s_{02} и M_2.

Третий вириальный коэффициент для разнородных молекул исследовался только в случае парной аддитивности центральных сил. Для других случаев интегрирование представляет собой достаточно сложную задачу. Для случая парно аддитивных сил Кихарой [190а, б] детально рассматривалась лишь прямоугольная потенциальная яма. Получаемые при этом формулы слишком громоздки, поэтому здесь они не приводятся. Ниже рассматриваются результаты для потенциала жестких сфер, являющегося

вырожденным случаем прямоугольной потенциальной ямы с размерами стенок, равными нулю. Тогда, если три взаимодействующих компонента представляют собой сферы диаметром σ_{ii}, σ_{jj} и σ_{kk}, можно написать

$$\sigma_{ij}=\frac{1}{2}(\sigma_{ii}+\sigma_{jj}),\quad \sigma_{ik}=\frac{1}{2}(\sigma_{ii}+\sigma_{kk}) \text{ и т. д.,} \tag{4.173}$$

и общий третий вириальный коэффициент C_{ijk} будет определяться выражением

$$C_{ijk}=(2\pi N_0/3)^2(1/24)\left[\sigma_{ij}^6+\sigma_{ik}^6+\sigma_{jk}^6+18\sigma_{ij}^2\sigma_{ik}^2\sigma_{jk}^2+\right.$$
$$+16\left(\sigma_{ij}^3\sigma_{ik}^3+\sigma_{ij}^3\sigma_{jk}^3+\sigma_{ik}^3\sigma_{jk}^3\right)-9\sigma_{ij}^4\left(\sigma_{ik}^2+\sigma_{jk}^2\right)-$$
$$\left.-9\sigma_{ik}^4\left(\sigma_{ij}^2+\sigma_{jk}^2\right)-9\sigma_{jk}^4\left(\sigma_{ij}^2+\sigma_{ik}^2\right)\right]. \tag{4.174}$$

Для бинарных смесей это выражение преобразуется к виду

$$C_{112}=(2\pi N_0/3)^2(1/24)\left(\sigma_{11}^6-18\sigma_{11}^4\sigma_{12}^2+32\sigma_{11}^3\sigma_{12}^3\right). \tag{4.175}$$

Аналогичный результат можно получить для C_{122}. Уравнения (4.173)—(4.175) были использованы Амдуром и Мейсоном [191] как основа для вычисления C_{ijk} по известным значениям C_{iii}, C_{jjj} и C_{kkk}. При данной температуре эффективное значение σ_{ii} было рассчитано на основании известного значения C_{iii}; аналогично вычислялись значения σ_{jj} и σ_{kk}. Значения σ_{ij}, σ_{ik} и σ_{jk} были определены в соответствии с уравнением (4.173) и затем использованы для расчета C_{ijk} по уравнению (4.174). Расчет повторялся для каждой температуры отдельно. Для бинарных смесей были получены следующие результаты:

$$C_{112}\approx(1/15)\left[C_{111}-(9/2)\,C_{111}^{2/3}\left(C_{111}^{1/6}+C_{222}^{1/6}\right)^2+\right.$$
$$\left.+4C_{111}^{1/2}\left(C_{111}^{1/6}+C_{222}^{1/6}\right)^3\right],$$
$$C_{112}\approx(1/2)\,C_{111}+3C_{111}^{5/6}C_{222}^{1/6}+(15/2)\,C_{111}^{2/3}C_{222}^{1/3}+$$
$$+4C_{111}^{1/2}C_{222}^{1/2}. \tag{4.176}$$

Аналогичный результат получается и для C_{122}. Однако Вулли [126] отметил, что очень близкие числовые результаты получаются также из более простого правила

$$C_{ijk}\approx(C_{iii}C_{jjj}C_{kkk})^{1/3}, \tag{4.177}$$

которое было недавно повторно открыто Орентличером и Праузницем [192].

Эти формулы дают удовлетворительные результаты лишь тогда, когда все входящие в них C положительны. Аналогичная процедура для вторых вириальных коэффициентов приводит

к $B_{ij}\approx(1/8)\,(B_{ii}^{1/3}+B_{jj}^{1/3})^3$ по правилу Амдура—Мейсона и $B_{ij}\approx(B_{ii}B_{jj})^{1/2}$ по правилу Вулли. Разумные результаты получаются при достаточно высоких температурах, т. е. тогда, когда вклад, обусловленный силами притяжения, небольшой.

В тех случаях, когда силы притяжения существенно влияют на третий вириальный коэффициент, должны использоваться более сложные схемы для определения C_{ijk} на основе третьих вириальных коэффициентов чистых компонентов. Ценность таких схем очевидна, так как прямые расчеты C_{ijk} очень сложны[1]. Бёрд, Спотц и Гиршфельдер [111] получили выражение, основанное на использовании потенциала (12—6) и прямоугольной потенциальной ямы. Роулинсон и др. [110а] проверили это и другие приближения прямым численным расчетом C_{112} для потенциала (12—6) и ряда проверочных случаев. Рекомендованное ими приближение может быть записано следующим образом:

$$C_{iii}(T)=(2\pi N_0/3)^2\sigma_{ii}^6 C^*(T_i^*),\quad T_i^*=kT/\varepsilon_{ii}, \tag{4.178}$$

$$C_{ijk}(T)=(2\pi N_0/3)^2\sigma_{ijk}^6 C^*(T_{ijk}^*),\quad T_{ijk}^*=kT/\varepsilon_{ijk}, \tag{4.179}$$

где

$$\sigma_{ijk}^3=\sigma_{ij}\sigma_{ik}\sigma_{jk}, \tag{4.180}$$

$$\varepsilon_{ijk}^3=\varepsilon_{ij}\varepsilon_{ik}\varepsilon_{jk}. \tag{4.181}$$

$C^*(T^*)$ в уравнениях (4.178) и (4.179) — одна и та же математическая функция, но с разными аргументами. Эта формула позволяет предсказывать C_{ijk} на основе трех бинарных взаимодействий, входящих в тройное взаимодействие, и может быть обобщена на любые высшие вириальные коэффициенты [110а]. Например, четвертый вириальный коэффициент D_{ijkl} в общем виде дается выражениями

$$D_{iiii}(T)=(2\pi N_0/3)^3\sigma_{ii}^9 D^*(T_i^*), \tag{4.182}$$

$$D_{ijkl}(T)=(2\pi N_0/3)\,\sigma_{ijkl}^9 D^*(T_{ijkl}^*), \tag{4.183}$$

где

$$\sigma_{ijkl}^9=(\sigma_{ij}\sigma_{ik}\sigma_{il}\sigma_{jk}\sigma_{jl}\sigma_{kl})^{3/2}, \tag{4.184}$$

$$\varepsilon_{ijkl}^6=\varepsilon_{ij}\varepsilon_{ik}\varepsilon_{il}\varepsilon_{jk}\varepsilon_{jl}\varepsilon_{kl}. \tag{4.185}$$

Общая формула Роулинсона и сотрудников является точной для второго вириального коэффициента, дает правильные результаты в частном случае чистого газа и точные первые производные

[1] Подобный расчет недавно выполнен Стогрином [203] для потенциала (12 — 6).

в разложении Тейлора для вириального коэффициента, обусловленного взаимодействием разнородных частиц, по отношению к вириальным коэффициентам чистых компонентов i.

Следует подчеркнуть, что приведенные выше приближения можно использовать только в тех случаях, когда все парные взаимодействия имеют одну и ту же математическую форму. Так, их можно использовать для предсказания третьего вириального коэффициента взаимодействия двух неполярных и одной полярной молекул, все три взаимодействия которых могут быть удовлетворительно представлены, скажем, потенциалом (12—6). Однако они непригодны для случая одной неполярной и двух полярных молекул, так как одно парное взаимодействие будет включать диполь-дипольное взаимодействие, а два других — нет. В таких случаях может оказаться полезной теория химической ассоциации [193].

Можно отметить между прочим, что правило Амдура—Мейсона, основанное на модели жестких сфер, представляет собой частный случай правила Бёрда—Спотца—Гиршфельдера, основанного на использовании прямоугольной ямы, и что правило Вулли можно рассматривать как частный случай правила Роулинсона—Самнера—Саттона с $\sigma_{ij}=(\sigma_{ii}\sigma_{jj})^{1/2}$ и постоянным C^*. Правило Вулли может быть обобщено на случай вириальных коэффициентов более высокого порядка, например

$$D_{ijkl}\approx(D_{iiii}D_{jjjj}D_{kkkk}D_{llll})^{1/4}. \tag{4.186}$$

Это также частный случай правила Роулинсона—Самнера—Саттона с $\sigma_{ij}=(\sigma_{ii}\sigma_{jj})^{1/2}$ и постоянным D^*.

Единственные точные расчеты четвертого вириального коэффициента для разнородных молекул некоторых бинарных смесей применительно к потенциалу жестких сфер были выполнены Ригби и Смитом [194]. Эти авторы показали, что предыдущие вычисления, основанные на суперпозиционном приближении, могут включать серьезные ошибки. Они рассчитали D_{1112}, D_{1122} и D_{1222} для отношений диаметров 5/3 и 3/1. Эти точные результаты интересно сравнить с оценкой по правилу Вулли [уравнение (4.186)] и правилу Роулинсона—Самнера—Саттона [уравнение (4.184)]; при этом диаметр взаимодействия находится по правилу среднеарифметического в соответствии с уравнением (4.175). Из уравнения (4.186) получаются завышенные результаты, из уравнения (4.184) — заниженные, но первые обычно немного лучше вторых. Ошибка изменяется от 5 до 15% для отношения диаметров 5/3 и от 20 до 65% для отношения диаметров 3/1. Этот пример показывает, что подобные правила следует использовать с большой осторожностью.

Правило комбинирования силовых постоянных

Единственно точным правилом комбинирования является правило среднеарифметического применительно к модели жестких сфер, задаваемое уравнением (4.175). Приближенные правила могут быть построены на основе простой теории межмолекулярных сил, которая обсуждалась в разд. 4.4. Хотя теория и предлагает форму такого правила, при этом используются настолько сильные допущения, что в лучшем случае эти правила можно рассматривать как полуэмпирические. Их окончательная оценка должна производиться путем сравнения с экспериментом, однако таких работ к настоящему времени выполнено очень мало.

Наиболее распространенной и часто используемой моделью потенциала является, вероятно, потенциал (12—6). Применительно к этому потенциалу наиболее употребительно следующее правило комбинирования силовых постоянных:

$$\sigma_{12}=\frac{1}{2}(\sigma_{11}+\sigma_{22}), \tag{4.187}$$

$$\varepsilon_{12}=(\varepsilon_{11}\varepsilon_{22})^{1/2}. \tag{4.188}$$

Обоснованием правила для σ является простая аналогия с жесткими сферами; правило для ε основано на выражении для коэффициента c' члена r^{-6} дисперсионной энергии. Поскольку $c'\sim\varepsilon\sigma^6$ для любого потенциала $(n-6)$, из формулы Лондона [уравнение (4.86)] можно найти

$$\varepsilon_{12}=(\varepsilon_{11}\varepsilon_{22})^{1/2}(\sigma_{11}\sigma_{22}/\sigma_{12}^2)^3\left[2(\bar{E}_1\bar{E}_2)^{1/2}/(\bar{E}_1+\bar{E}_2)\right]. \tag{4.189}$$

Если принять, что для σ_{12} справедливо правило среднеарифметического, то для выполнения уравнения (4.189) необходимо условие

$$\varepsilon_{12}\leqslant(\varepsilon_{11}\varepsilon_{22})^{1/2}, \tag{4.190}$$

так как величина среднегеометрического всегда меньше среднеарифметического, а остальные коэффициенты в (4.189) представляют собой отношение первой величины к последней.

До сих пор было сделано несколько попыток усовершенствовать правило среднегеометрического для ε_{12}, которое основывается на уравнении (4.189) [195]. Однако эти более сложные выражения не всегда приводят к существенно лучшему согласию с экспериментом, особенно если они не связаны правилом среднеарифметического для σ_{12}.

Правила комбинирования могут основываться также на формуле Кирквуда—Мюллера для величины c', задаваемой уравнением (4.88). В этом случае получаем

$$\varepsilon_{12}=\left(\frac{2\varepsilon_{11}\varepsilon_{22}}{\varepsilon_{11}+\varepsilon_{22}}\right)\left(\frac{\sigma_{11}\sigma_{22}}{\sigma_{12}^2}\right)^6\left[\frac{(\varepsilon_{11}+\varepsilon_{22})\,\sigma_{12}^6/\chi_1\chi_2}{(\varepsilon_{11}\sigma_{11}^6/\chi_1^2)+(\varepsilon_{22}\sigma_{22}^6/\chi_2^2)}\right], \tag{4.191}$$

где χ — диамагнитная восприимчивость. Точно так же, как правило среднегеометрического следует из формулы Лондона, если $\sigma_{11} \approx \sigma_{22}$ и $\overline{E}_1 \approx \overline{E}_2$, подобного рода правило получается из формулы Кирквуда—Мюллера, если $\sigma_{11} \approx \sigma_{22}$ и $\chi_1 \approx \chi_2$:

$$\varepsilon_{12} \approx 2\varepsilon_{11}\varepsilon_{22}/(\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}). \quad (4.192)$$

Это правило было предложено Фендером и Халси [196], которые проверили его в сочетании с правилом среднеарифметического для σ по своим экспериментальным данным для вторых вириальных коэффициентов смесей аргон—криптон. Из четырех правил комбинирования, представленных уравнениями (4.188), (4.189), (4.191) и (4.192), последнее дает лучшие результаты. Правда, это не означает, что уравнение (4.192) действительно является самым лучшим. Вероятно, это можно объяснить взаимной компенсацией ошибок в σ_{12} и ε_{12}. Именно такой случай обсуждался Мейсоном, Исламом и Вейссманом [197], которым удалось вычислить независимо ε_{12} и σ_{12} из одновременных измерений коэффициентов термической и обычной диффузии.

С теоретической точки зрения более удовлетворительный результат может дать метод непосредственного комбинирования коэффициентов членов притяжения и отталкивания вместо составления комбинаций для ε и σ. Лондоновский коэффициент c'_{12} можно вычислить по уравнению (4.89)

$$c'_{12} = (c'_{11}c'_{22})^{1/2}\left[2\left(\overline{E}_1\overline{E}_2\right)^{1/2}/(\overline{E}_1 + \overline{E}_2)\right].$$

Из этого уравнения вытекает неравенство

$$c'_{12} \leqslant (c'_{11}c'_{22})^{1/2}, \quad (4.193)$$

которое является более слабым, чем уравнение (4.190) для ε_{12}. Эти соотношения могут быть проверены непосредственно на основании независимых значений c'_{11}, c'_{22} и c'_{12}, полученных из квантовых расчетов Далгарно и Кингстона [66]. Такая проверка была сделана Баркером [198] для инертных газов и атомарного водорода. Значение c'_{12} обычно на несколько процентов отличается от среднегеометрического по уравнению (4.193). Приведенная выше поправка, включающая энергию возбуждения, кажется более точной, но еще более высокая точность может быть получена с помощью формулы Слейтера—Кирквуда [198a].

Коэффициент B для отталкивательной части потенциальной энергии может быть вычислен по уравнению (4.99)

$$B_{12} \approx (B_{11}B_{22})^{1/2},$$

имеющему некоторое теоретическое обоснование. Этот результат был сопоставлен с данными эксперимента по рассеянию молекулярных пучков. Используя полученное выше выражение совместно с уравнением (4.193) для c'_{12}, приходим к следующему правилу комбинирования силовых постоянных для потенциала (12—6):

$$\varepsilon_{12} = (\varepsilon_{11}\varepsilon_{22})^{1/2}, \quad \sigma_{12} = (\sigma_{11}\sigma_{22})^{1/2}. \quad (4.194)$$

Правило среднегеометрического для σ_{12} как будто не согласуется с экспериментальными измерениями коэффициентов газовой диффузии, хотя очевидного доказательства нет.

Аналогичные правила комбинирования были предложены для потенциала exp(—6), аналитическая форма которого задается уравнением (4.118). Наиболее простым является правило [199]

$$\alpha_{12} = \frac{1}{2}(\alpha_{11} + \alpha_{22}), \quad (4.195)$$

$$(r_m)_{12} = \frac{1}{2}\left[(r_m)_{11} + (r_m)_{22}\right], \quad (4.196)$$

$$\varepsilon_{12} = (\varepsilon_{11}\varepsilon_{22})^{1/2}, \quad (4.197)$$

для которого очевидна аналогия с уравнениями (4.187) и (4.188), которые были получены для потенциала (12—6). Мейсоном и Райсом [189, 199] было предложено более сложное правило, основанное на следующем комбинировании индивидуальных членов притяжения и отталкивания, приведенных в разд. 4.4:

$$A_{12} = (A_{11}A_{22})^{1/2}, \quad a_{12} = \frac{1}{2}(a_{11} + a_{22}), \quad c'_{12} = (c'_{11}c'_{22})^{1/2}. \quad (4.198)$$

Обе системы уравнений (4.197) и (4.198) удовлетворительно воспроизводят свойства смесей газов [199], хотя некоторое преимущество уравнения (4.198) вполне очевидно. Несколько иное правило комбинирования применительно к потенциалу exp(—6) было предложено в работе [199a]:

$$\varepsilon_{12} = (\varepsilon_{11}\varepsilon_{22})^{1/2}, \quad a_{12} = \frac{1}{2}(a_{11} + a_{22}), \quad c'_{12} = (c'_{11}c'_{22})^{1/2}. \quad (4.199)$$

Условия для ε и c' получены в соответствии с теорией дисперсионных лондоновских сил, и в действительности они не являются независимыми. Тем не менее приведенные правила следует рассматривать как полуэмпирические, так как модель потенциала получается путем простого сложения короткодействующих и дальнодействующих членов, что не является строгим в теоретическом смысле. Правила Сриваставы позволяют воспроизводить свойства смесей газов почти так же удовлетворительно, как и другие правила комбинирования [197, 190, 199a].

Правила комбинирования для других потенциальных моделей легко получить на основе теоретического материала, приведенного в разд. 4.4, поэтому в дальнейшем этот вопрос не рассматривается.

Иногда достаточно трудно выбрать правило для описания экспериментальных данных. Эта трудность обусловлена взаимной компенсацией ошибок. Например, ошибка в ε_{12} может компенсироваться ошибкой в σ_{12} и рассчитанные значения вириальных коэффициентов $B_{см}$ и коэффициентов диффузии могут оказаться близкими к действительным. Во избежание подобных случаев необходимо одновременно использовать несколько свойств и пытаться разделить эффекты от ε_{12} и σ_{12} [197, 200].

4.8. СРАВНЕНИЕ ВИРИАЛЬНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ, РАССЧИТАННЫХ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ МОДЕЛЕЙ, С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ДАННЫМИ

В настоящее время имеется огромное число экспериментальных данных по вириальным коэффициентам, которые описывались с помощью различных моделей межмолекулярных сил. Привести удовлетворительный обзор такого материала в рамках одного раздела невозможно, поэтому ниже рассматриваются основные направления, связанные с улучшением теоретических моделей, и определяется круг вопросов, подлежащих детальному обсуждению.

Выше в достаточно большом объеме уже было проведено сравнение экспериментальных и расчетных значений. В частности, в табл. 2.4 и на фиг. 2.1 были представлены результаты для He^3, He^4, H_2, D_2, Ar и N_2, полученные для потенциала (12—6) в области низких температур. Результаты для неона и аргона приведены на нескольких графиках в качестве иллюстрации различных моделей. Результаты для прямоугольной потенциальной ямы показаны на фиг. 4.4. Непригодность этой модели для описания второго вириального коэффициента при высоких температурах вполне очевидна. Этого и следовало ожидать на основе обсуждений модели жестких центров, проведенных в разд. 4.1. Модели (9 — 6), (12 — 6) и (∞ — 6) представлены на фиг. 4.6—4.9. Модель (∞ — 6) непригодна для $B(T)$ и $C(T)$ при высоких температурах, тогда как модели (9 — 6) и (12 — 6) достаточно удовлетворительны. И наконец, результаты для двуокиси углерода CO_2 применительно к достаточно сложной ориентационно зависимой потенциальной модели приведены в табл. 4.4.

В результате проведенных сравнений и расчетов можно сделать общий вывод о том, что почти всегда существует возможность описания второго вириального коэффициента с помощью вполне разумных моделей, содержащих свободно варьируемые

параметры. В литературе имеется огромное количество работ, посвященных этому вопросу, поэтому нет смысла приводить их здесь. Достаточно обширные обзоры таких исследований могут быть найдены в книге Гиршфельдера, Кертиса и Бёрда [3], а также в различных обзорах, подобных обзору Роулинсона [201]. Вообще существующие методы дают только частичное решение проблемы. Вероятно, уже настало время для всестороннего описания свойств газа и межмолекулярных сил целого ряда веществ, для которых имеются многочисленные экспериментальные данные. Очевидно, мы находимся на пороге точного определения «действительной» потенциальной кривой для некоторых простых систем.

Более интересной задачей, чем модельное описание, является исследование поведения параметров модели при ее усложнении. В частности, если рассчитать параметры на основании измерений различных свойств, например вириальных коэффициентов и коэффициентов переноса, то можно ожидать несоответствия в значениях параметров для плохих моделей и согласования — для хороших. Начнем с самой простой модели — жестких упругих сфер, для которой используем данные по второму вириальному коэффициенту и вязкости. Конечно, эта модель безнадежна до тех пор, пока приведенная температура не соответствует положительному значению B и вклад в B, обусловленный силами притяжения, не является малым. Единственными веществами, способными обеспечить какой-то шанс на успех модели жестких сфер, являются гелий и неон. При 0° С диаметр жесткой сферы гелия, рассчитанный из данных по B, равен 2,11 Å, а из данных по вязкости 2,18 Å, что представляется удовлетворительным согласием. При 800° С диаметр сферы, определенный из B, равен $1{,}93_7$ Å, а из η $1{,}93_6$ Å. В этом случае получается очень хорошее согласие, но не со значениями, полученными при 0° С.

Возвращаясь к неону, отметим, что он характеризуется более значительными силами притяжения, чем гелий, и его диаметр при 0° С из B и η равен 2,05 и 2,58 Å соответственно. Как мы видим, данные согласуются гораздо хуже, чем для гелия. Положение улучшается при 700° С: диаметры из B и η равны 2,23 и 2,36 Å соответственно. Следует отметить, что диаметр, полученный из B, увеличивается при изменении температуры от 0 до 700° С, что можно объяснить влиянием сил притяжения. И наконец, рассмотрим азот при 475° С — максимальной температуре, для которой проводились измерения. Диаметр из B равен 2,70 Å, а из η 3,39 Å. В этом случае силы притяжения настолько велики, что модель становится неудовлетворительной. Рассмотренные результаты приведены в табл. 4.6.

Очевидно, для улучшения положения в потенциальной модели необходимо учесть силы притяжения. Одной из самых

Таблица 4.6

Сравнение параметров потенциала жестких сфер, рассчитанных из различных данных

Газ	T, °К	B, *см³/моль*	η, 10^{-6} *пз*	σ, Å	
				из B	из η
He	273,15	11,9	185,4	2,11	2,18
	1073,15	9,17	466,8	$1{,}93_7$	$1{,}93_6$
Ne	273,15	10,8	296,8	2,05	2,58
	973,15	14,0	671,8	2,23	2,36
N_2	748,15	24,73	336,3	2,70	3,39

простых моделей, учитывающих это обстоятельство, является прямоугольная потенциальная яма, некоторые результаты для которой приведены в табл. 4.7. Как видно из этой таблицы, результаты оказались гораздо лучше, чем в случае модели жестких сфер, но тем не менее расхождение между параметрами, определенными из B и η, очень велико. Между двумя наборами параметров, определенных из B различными авторами (которые, как правило, использовали разные экспериментальные данные), имеются серьезные расхождения. Однако это не делает модель несостоятельной и частично объясняется слишком большой гибкостью модели. Так, если имеется модель с тремя параметрами, часто один или два из них можно выбрать практически произвольно (в широком интервале значений), а оставшиеся параметры затем подобрать

Таблица 4.7

Сравнение параметров прямоугольной потенциальной ямы, рассчитанных из различных данных

Газ	Из B			Из η		
	ε/k, °К	σ, Å	g	ε/k, °К	σ, Å	g
He	—	—	—	232 2)	1,90	1,39
Ne	19,5 1)	2,38	1,87	101 2)	2,38	1,54
Ar	69,4 1)	3,16	1,85	167 2)	2,98	1,96
	93,3	3,07	1,70			
CH_4	142	3,36	1,60	174 2)	3,35	1,96
N_2	53,7 1)	3,30	1,87	80 2)	3,36	2,08
	95,2	3,28	1,58			
CO_2	119 1)	3,92	1,83	200 3)	3,46	2,22
	284	3,57	1,44			

1) Данные работы [3, стр. 160].
2) Данные работы [167].
3) Данные работы [3, стр. 552].

так, чтобы получилось наилучшее из возможных описание экспериментальных данных. Соответствие данных табл. 4.7, несомненно, было бы лучшим, если бы значения параметра g во всех случаях были выбраны одинаковыми.

Рассмотрим далее потенциальную модель, притягивательная составляющая которой имеет некоторое теоретическое обоснование. Вместо того чтобы к жесткой сфере добавить постоянное притяжение, что дало бы модель прямоугольной ямы, добавим к жесткой сфере лондоновскую энергию притяжения r^{-6} и получим модель Сюзерленда или Леннарда-Джонса (∞—6). Можно надеяться, что по сравнению с моделью прямоугольной ямы лучшее теоретическое обоснование приведет и к лучшему согласованию параметров, полученных на основании различных свойств. Результаты для рассматриваемой модели приведены в табл. 4.8. В качестве примера выбраны те же газы (кроме He), что и в табл. 4.7 для модели потенциальной ямы. Включены также два одноатомных газа (Ne и Ar), газ с квазисферическими молекулами (CH_4), простой двухатомный газ (N_2) и газ с линейной молекулой (линейная трехатомная молекула CO_2). Некоторые из параметров, приведенных в табл. 4.8, были рассчитаны специально для данного сравнения.

Таблица 4.8

Сравнение параметров потенциалов Сюзерленда и Леннарда-Джонса (∞ —6), рассчитанных из различных данных

Газ	Из B		Из η	
	ε/k, °К	σ, Å	ε/k, °К	σ, Å
Ne	104 1)	2,45	173 1)	2,38
			310 1)	2,29
Ar	305 2)	2,97	389 3)	3,01
CH_4	442 1)	3,29	454 1)	3,34
	435 2)	3,29	468 3)	3,31
N_2	276 1)	2,97	279 1)	3,27
	277 2)	3,19	290 3)	3,23
CO_2	594 2)	3,63	593 3)	3,47

1) Данные работы [168а]. Два набора параметров для неона взяты из описания низкотемпературных и высокотемпературных данных соответственно.
2) Данные работы [104].
3) Данные настоящей работы.

Параметры потенциала Сюзерленда, безусловно, согласуются лучше, чем параметры прямоугольной потенциальной ямы. Частично это можно объяснить лучшим теоретическим обоснованием, а частично тем, что потенциал Сюзерленда имеет не три, а только два свободно варьируемых параметра. Хотя параметры в табл. 4.8 согласуются гораздо лучше, чем в табл. 4.7, все же

существует расхождение, которое заметно превышает ошибку эксперимента. Например, если использовать параметры, определенные из B для расчета η, то получится значительное расхождение между расчетными и экспериментальными значениями. Кроме того, модель Сюзерленда имеет два недостатка, которые незаметны при простом рассмотрении табл. 4.8. Во-первых, глубина потенциальной ямы оказывается слишком большой по сравнению со значениями, полученными из других моделей, и с оценками, рассчитанными на основании других свойств. Так, энергия возгонки кристаллов, рассчитанная с помощью принятых параметров потенциала, оказывается завышенной. Причина состоит в том, что сочетание членов притяжения r^{-6} и отталкивания в соответствии с моделью жестких сфер дает точку пересечения на дне потенциальной ямы, которая становится слишком узкой и глубокой. Модель треугольной формы не обладает рассмотренным недостатком [35а], однако существенно лучшие результаты получаются при использовании менее резкого отталкивания. Вторая трудность состоит в том, что модель Сюзерленда плохо воспроизводит B и η при высоких температурах. По этой причине гелий не был включен в табл. 4.8 и два набора параметров даны для неона. Эта трудность также обусловлена жестким центром и может быть устранена использованием менее резкого отталкивания.

Таким образом, следующим шагом будет «смягчение» отталкивания, возможное с помощью модели Леннарда-Джонса (12—6). Можно надеяться, что эта модель исправит недостатки потенциала Сюзерленда, сохранив его преимущества. Результаты для такой модели приведены в табл. 4.9, включая параметры, определенные по энергии возгонки и плавления кристаллической решетки при 0° К. Согласование между параметрами потенциала оказывается поразительным. Для сферических и квазисферических молекул He, Ne, Ar и CH_4 параметры согласуются очень хорошо; действительно, все приведенные параметры можно немного подогнать для большей точности без заметного ухудшения согласия с экспериментом. Однако этого нельзя сделать для N_2 и CO_2, для которых расхождение с экспериментом явно превышает ошибку эксперимента, т. е. параметры, найденные из B, не воспроизводят точно значения вязкости η, и наоборот [120а]. В этом отношении CO_2 значительно хуже N_2, что, несомненно, можно объяснить отсутствием в модели ориентационно зависимой части. Включение некоторых основных ориентационно зависимых членов значительно улучшает результаты [56, 143, 147, 150], так как из табл. 4.4 видно, что эти члены вносят существенный вклад в B.

Результаты для потенциала (12 — 6) получены в предположении, что основные особенности межмолекулярного потенциала

Таблица 4.9

Сравнение параметров потенциала Леннарда-Джонса, рассчитанных из различных данных

Газ	Из B [1]		Из η [1]		Из данных по свойствам кристаллов [2]	
	ε/k, °K	σ, Å	ε/k, °K	σ, Å	ε/k, °K	σ, Å
He	10,22	2,56	10,22	2,58	—	—
Ne	35,6	2,75	35,7	2,79	36,3	2,82
Ar	120	3,41	124	3,42	119	3,45
CH_4	148	3,82	144	3,80	148	3,76
N_2	95,1	3,70	91,5	3,68	108	3,64
CO_2	186	4,49	190	4,00	—	—

[1]) Данные работы [3, стр. 1110—1111].
[2]) Данные работы [86, стр. 330, 120а].

определены и включены в модель. С целью улучшения описания результатов экспериментов в указанной модели могут быть сделаны дополнительные усовершенствования. Например, в связи с тем, что член отталкивания r^{-12} модели (12 — 6) не имеет теоретического обоснования, для улучшения результата его можно заменить членом с различной степенной или логарифмической зависимостью. С этой точки зрения рассматривались модели с exp(—6) и exp(—6,8) на различных участках потенциала [120а, 123, 184]. При этом было достигнуто существенное улучшение в описании высокотемпературных свойств гелия. Однако для остальных газов это улучшение чисто символическое, а расхождение с экспериментом для N_2 и CO_2 сохраняется. Кроме того, полученные результаты достигаются за счет введения дополнительного свободного параметра. Вероятно, потенциал exp(—6) экстраполируется на малые значения r лучше, чем потенциал (12 — 6), что подтверждается согласием с результатами исследований рассеяния молекулярных пучков.

Дальнейшие усовершенствования касаются улучшения «структуры» модели. Одним из самых простых и эффективных методов является феноменологическая классификация молекул на группы, например одноатомные, простые двухатомные, квазисферические многоатомные и сложные многоатомные. Корреляция, как правило, дает хорошие результаты внутри групп, а не между ними. На более высоком уровне для каждой группы следует использовать свои силовые модели и затем проводить подробные расчеты и сравнения. К сожалению, объем книги не позволяет привести здесь подробного обзора таких исследований.

Усовершенствования межмолекулярных силовых моделей ограничиваются, с одной стороны, появлением большого числа свободно варьируемых параметров, а с другой стороны, увеличением объема численных расчетов. Последнее обстоятельство становится менее существенным благодаря широкому распространению больших ЭЦВМ, что, бесспорно, ведет к активному наступлению на проблему в целом, начиная с инертных газов [132, 133, 171, 178, 185]. В этой связи необходимо отметить, что различные свойства при различных температурах дают неодинаковую информацию о потенциальной энергии взаимодействия. Например, при очень низких температурах по вязкости получается информация о хвосте потенциальной кривой, а из второго вириального коэффициента — о дне потенциальной ямы. Таким образом, достаточно точные значения коэффициента c' члена r^{-6} могут быть получены экстраполяцией на 0° К кажущегося значения c', определенного по вязкости [202]. Если же найти c' из потенциальной модели, описывающей данные по $B(T)$ и $\eta(T)$ вблизи температуры Бойля, то полученное значение будет зависеть от выбранной модели и заметно отличаться от действительной величины [173]. К настоящему времени не существует единой точки зрения на относительную чувствительность различных свойств при различных температурах.

4.9. ВЫВОДЫ

В заключение можно отметить, что механико-статистические основы вириального уравнения состояния весьма надежны. Действительно, это одна из наиболее развитых областей статистической физики. В свое время надеялись, что вириальное разложение может привести к фундаментальному объяснению явления конденсации. Однако этого не произошло ввиду ограничения сходимости вириального разложения, которое может быть уже неудовлетворительным для сжатого газа. Основным преимуществом вириального уравнения состояния является прямая связь вириальных коэффициентов с межмолекулярными силами, поэтому имеет смысл обобщить выводы, относящиеся к этому преимуществу.

Во-первых, при обсуждении межмолекулярных сил рассматривались только второй и третий вириальные коэффициенты, так как высшие вириальные коэффициенты экспериментально слишком неопределенны. К сожалению, B недостаточно чувствителен к тонким свойствам межмолекулярных сил, а C определяется экспериментально с большой ошибкой вследствие парной неаддитивности сил.

Во-вторых, практически всегда необходимо выбрать какую-то модель для межмолекулярных сил. Собственно экспериментальные вириальные коэффициенты почти не дают никакой информации для этого выбора. Другими словами, с помощью экспериментальных данных по второму вириальному коэффициенту можно определенным образом оценить несколько типов силовых моделей, но нельзя остановить выбор ни на одной из существующих моделей. Тем не менее если выбрана форма модели, то ее параметры могут быть определены с некоторой точностью из данных по второму вириальному коэффициенту. Для большинства случаев предельными являются два или три параметра. Если модель имеет больше параметров, числовые значения некоторых из них должны быть выбраны на основе теории или других типов измерений.

В-третьих, как следует из вышеизложенного, для получения информации по межмолекулярным силам необходимо использовать $B(T)$ вместе с другими данными. Наилучшими для этих целей являются данные по коэффициентам переноса и сечению рассеяния молекулярных пучков, так как они зависят только от двойного взаимодействия и при этом не ставится вопрос о парной аддитивности. Данные по $C(T)$ и свойствам кристалла менее удовлетворительны. Если имеются только данные по $B(T)$ и $C(T)$, то бесполезно пытаться строить очень сложную модель, так как она не будет иметь большого физического смысла.

И наконец, вероятно, имеет смысл рассматривать вириальные коэффициенты как довольно грубое решето, через которое просеиваются межмолекулярные силовые модели. В связи с возникновением проблемы из-за использования слишком большого числа варьируемых параметров успехи в дальнейшем развитии межмолекулярных силовых моделей будут зависеть от успехов в теории межмолекулярных сил, которые позволят улучшить модели без введения дополнительных варьируемых постоянных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Keller J. B., Zumino B., *J. Chem. Phys.*, **30**, 1351 (1959).
2. Frisch H. L., Helfand E., *J. Chem. Phys.*, **32**, 269 (1960).
2a. Jonah D. A., Rowlinson J. S., *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 1067 (1966).
3. Hirschfelder J. O., Curtiss C. F., Bird R. B., Molecular Theory of Gases and Liquids, Wiley, New York, 1954, p. 206—207; русский перевод: Гиршфельдер Дж., Кертис К., Бёрд Р. ,Молекулярная теория газов и жидкостей, ИЛ, 1961.
4. Blade E., Kimball G. E., *J. Chem. Phys.*, **18**, 626 (1950).
5. Donth E., *Z. phys. Chem.*, **233**, 177 (1966).
6. Margenau H., *Rev. Mod. Phys.*, **11**, 1 (1939).
7. Chapman S., in Progr. Int. Res. on Thermo. and Transport Properties, ed. J. F. Masi and D. H. Tsai, Academic Press, New York, 1962, p. 257—258.
8. Boltzmann L., *Kon. Acad. Wetensch. Amsterdam, Wis- en Natuurk. Afd.*, **7**, 477 (1898/1899); английский перевод: *Roy. Acad. Sci., Amsterdam, Proc. Sec. Sci.*, **1**, 398 (1899); немецкий перевод: *Wissenschaftliche Abhand-*

lungen, ed by F. Hasenöhrl, Johan Ambrosius Barth, Leipzig, 1909, S. 658—664.
8a. Van Laar J. J., *Roy Acad. Sci., Amsterdam, Proc. Sec. Sci.*, **1**, 273 (1899); см. также Rowlinson J. S., *Mol. Phys.*, **4**, 429 (1963).
9. Happel H., *Ann. Phys., Lpz.*, **21**, 342 (1906); Majumdar R., *Bull. Calcutta Math. Soc.*, **21**, 107 (1929).
9a. Nijboer B. R. A., Van Hove L., *Phys. Rev.*, **85**, 777 (1952).
10. Rosenbluth M. N., Rosenbluth A. W., *J. Chem. Phys.*, **22**, 881 (1954).
10a. Katsura S., Abe Y., *J. Chem. Phys.*, **39**, 2068 (1963); Rowlinson J. S., *Proc. Roy. Soc.*, **A279**, 147 (1964); Ree F. H., Hoover W. G., *J. Chem. Phys.*, **40**, 939 (1964); Ree F. H., Keller R. N., McCarthy S. L., *ibid.*, **44**, 3407 (1966); Kilpatrick J. E., Katsura S., *ibid.*, **45**, 1866 (1966); Ree F. H., Hoover W. G., *ibid.*, **46**, 4181 (1967).
11. Hirschfelder J. O., Curtiss C. F., Bird R. B., [3], p. 157.
12. Wood W. W., Jacobson J. D., *J. Chem. Phys.*, **27**, 1207 (1957); Wood W. W., Parker F. R., Jacobson J. D., *Nuovo Cimento, Suppl.*, **9**, 133 (1958); Wood W. W., Los Alamos Scientific Laboratory Report LA-2827, 1963.
13. Alder B. J., Wainwright T. E., *J. Chem. Phys.*, **27**, 1208 (1957); *Nuovo Cimento, Suppl.*, **9**, 116 (1958); *J. Chem. Phys.*, **31**, 459 (1959); **33**, 1439 (1960).
14. Rice O. K., *J. Chem. Phys.*, **31**, 987 (1959); **32**, 1277 (1960).
15. Rowlinson J. S., *Rep. Progr. Phys.*, **28**, 169 (1965).
16. Alder B. J., Wainwright T. E., *Phys. Rev.*, **127**, 359 (1962); Alder B. J., Hoover W. G., Wainwright T. E., *Phys. Rev. Letters*, **11**, 241 (1963); Hoover W. G., Alder B. J., *J. Chem. Phys.*, **46**, 686 (1967).
17. Rowlinson J. S., *Mol Phys.*, **7**, 593 (1964); Hemmer P. C., *J. Chem. Phys.*, **42**, 1116 (1965).
18. Ree F. H., Hoover W. G., *J. Chem. Phys.*, **40**, 939, 2048 (1964).
19. Гейликман Б. Т., *ДАН СССР*, **70**, 25 (1950).
20. Zwanzig R. W., *J. Chem. Phys.*, **24**, 855 (1956).
21. Hoover W. G., De Rocco A. G., *J. Chem. Phys.*, **34**, 1059 (1961); **36**, 3141 (1962); см. также Hoover W. G., Poirier J. C., *J. Chem. Phys.*, **38**, 327 (1963); Hoover W. G., *ibid.*, **40**, 937 (1964).
22. Temperley H. N. V., *Proc. Phys. Soc. Lond.*, **B70**, 536 (1957); **84**, 339 (1964).
23. Kihara T., *Rev. Mod. Phys.*, **25**, 831 (1953).
24. Sherwood A. E., Mason E. A., *Phys. Fluids*, **8**, 1577 (1965); Bruch L. W., *ibid.*, **10**, 2531 (1967); **11**, 1938 (1968).
25. Rowlinson J. S., *Mol. Phys.*, **6**, 75 (1963); **7**, 349 (1964); **8**, 107 (1964).
26. Henderson D., Davison S. G., *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.*, **54**, 21 (1965).
27. Kihara T., Hikita T., Fourth Symposium (International) on Combustion, Williams and Wilkins, Baltimore, 1953, p. 458.
28. Mason E. A., Vanderslice J. T., *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 1033 (1958); Amdur I., Mason E. A., *Phys. Fluids*, **1**, 370 (1958).
29. Henderson D., Oden L., *Phys. Fluids*, **9**, 1592 (1966).
30. Herzfeld K. F., Goeppert-Mayer M., *J. Chem. Phys.*, **2**, 38 (1934).
30a. Hirschfelder J. O., McClure F. T., Weeks I. F., *J. Chem. Phys.*, **10**, 201 (1942).
30б. Kihara T., Kaneko S., *J. Phys. Soc. Japan*, **12**, 994 (1957).
31. Katsura S., *Phys. Rev.*, **115**, 1417 (1959); **118**, 1667 (1960); *J. Chem. Phys.*, **45**, 3480 (1966).

31a. Barker J. A., Monaghan J. J., *J. Chem. Phys.*, **36**, 2558 (1962); **45**, 3482 (1966).
31б. Hauge E. H., *J. Chem. Phys.*, **39**, 389 (1963).
32. Mohling F., *Phys. Fluids*, **6**, 1097 (1963).
32a. Handelsman R. A., Keller J. B., *Phys. Rev.*, **148**, 94 (1966); Hemmer P. C., Mork K. J., *ibid.*, **158**, 117 (1967).
33. Kihara T., *Rev. Mod. Phys.*, **27**, 412 (1955); Kihara T., Kaneko S., *J. Phys. Soc. Japan*, **10**, 314 (1955); см. также Hirschfelder J. O., Curtiss C. F., Bird R. B., [3], p. 411—413.
33a. Pathria R. K., Kawatra M. P., *Progr. Theor. Phys.*, **27**, 638 (1962).
34. Hoover W. G., Ree F. H., *J. Chem. Phys.*, **43**, 375 (1965).
35. Nagamiya T., *Proc. Phys.-Math. Soc. Japan*, **22**, 705, 1034 (1940).
35a. Feinberg M. J., De Rocco A. G., *J. Chem. Phys.*, **41**, 3439 (1964); Fowler R. H., Graben H. W., De Rocco A. G., Feinberg M. J., *ibid.*, **43**, 1083 (1965).
36. Sutherland W., *Phil. Mag.*, **36**, 507 (1893).
36a. Sutherland W., *Phil. Mag.*, **17**, 657 (1909).
36б. Keesom W. H., *Comm. Phys. Lab. Leiden*, 1912, Suppl. № 24b.
37. Kihara T., *J. Phys. Soc. Japan*, **3**, 265 (1948); **6**, 184 (1951).
38. Graben H. W., Present R. D., *Rev. Mod. Phys.*, **36**, 1025 (1964).
39. Pollara L. Z., Funke P. T., *J. Chem. Phys.*, **31**, 855 (1959).
40. Mie G., *Ann. Phys., Lpz.*, **11**, 657 (1903).
40a. Moelwyn-Hughes E. A., States of Matter, Interscience, New York, 1961.
40б. Zwicky F., *Phys. Z.*, **22**, 449 (1921).
40в. Lennard-Jones J. E., *Proc. Roy. Soc.*, **A106**, 463 (1924).
41. Epstein L. F., Roe G. M., *J. Chem. Phys.*, **19**, 1320 (1951).
41a. Roe G. M., Epstein L. F., Powers M. D., *J. Chem. Phys.*, **20**, 1665 (1952).
41б. Epstein L. F., *J. Chem. Phys.*, **20**, 1670 (1952).
42. Nosanow L. G., Mayer J. E., *J. Chem. Phys.*, **28**, 874 (1958).
43. de Boer J., Michels A., *Physica*, **5**, 945 (1938).
44. Kihara T., Midzuno Y., Shizume T., *J. Phys. Soc. Japan*, **10**, 249 (1955).
45. Kihara T., *Rev. Mod. Phys.*, **27**, 412 (1955); *Adv. Chem. Phys.*, **1**, 267 (1958); см. также Tempel H. U., Wolf M., *Phys. Letters*, **A24**, 187 (1967).
46. Boys S. F., Shavitt I., *Proc. Roy. Soc.*, **A254**, 487 499 (1960).
46a. Barker J. A., Monaghan J. J., *J. Chem. Phys.*, **36**, 2564 (1962).
47. Barker J. A., Leonard P. J., Pompe A., *J. Chem. Phys.*, **44**, 4206 (1966).
48. Keesom W. H., *Comm. Phys. Lab. Leiden*, Suppl. № 24a (1912).
49. Isihara A., *J. Chem. Phys.*, **18**, 1446 (1950); Isihara A., Hayashida T., *J. Phys. Soc. Japan*, **6**, 40, 46 (1951).
50. Kihara T., *J. Phys. Soc. Japan*, **6**, 289 (1951); **8**, 686 (1953).
51. Hirschfelder J. O., Curtiss C. F., Bird R. B., [3], p. 932—937.
52. Hirschfelder J. O., Curtiss C. F., Bird R. B., [3], Chap. 12.
53. Jansen L., *Physica*, **23**, 599 (1957); *Phys. Rev.*, **110**, 661 (1958).
54. Rose M. E., *J. Math. Phys.*, **37**, 215 (1958).
55. Buckingham A. D., *Quart. Rev. Chem. Soc., Lond.*, **13**, 183 (1959) (обзор, посвященный молекулярным квадрупольным моментам и некоторым другим вопросам); см. также Buckingham A. D., Disch R. L., *Proc. Roy. Soc.*, **A273**, 275 (1963); Krishnaji P. V., *Rev. Mod. Phys.*, **38**, 690 (1966).
56. Kielich S., *Acta Phys. Polonica*, **20**, 433 (1961); **22**, 65 (1962); **27**, 395 (1964); **28**, 459 (1965); *Physica*, **28**, 511 (1962); **31**, 444 (1965).

57. Weatherly T. L., Williams Q., Electric Properties of Molecules, in "Methods of Experimental Physics", Vol. 3, Molecular Physics, ed. D. Williams, Academic Press, New York, 1962.
58. Buckingham A. D., Pople J. A., *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1173 (1955).
59. Dahler J. S., Hirschfelder J. O., *J. Chem. Phys.*, **25**, 986 (1956).
60. См. ссылки [18—20] гл. 1.
61. Hirschfelder J. O., Löwdin P.-O., *Mol. Phys.*, **2**, 229 (1959); Davison W. D., *Proc. Phys. Soc. Lond.*, **87**, 133 (1966).
62. Bade W. L., *J. Chem. Phys.*, **27**, 1280 (1957); см. также Sparnaay M. J., *Physica*, **25**, 217 (1959).
63. Sparnaay M. J., *Physica*, **25**, 444 (1959).
64. Hornig J. F., Hirschfelder J. O., *J. Chem. Phys.*, **20**, 1812 (1952); см. также Hirschfelder J. O., Curtiss C. F., Bird R. B., [3], p. 964—965.
65. Pitzer K. S., *Adv. Chem. Phys.*, **2**, 59 (1959).
66. Dalgarno A., Kingston A. E., *Proc. Phys. Soc. Lond.*, **73**, 455 (1959); **78**, 607 (1961); Kingston A. E., *Phys. Rev.*, **135**, A1018 (1964); Barker J. A., Leonard P. J., *Phys. Letters*, **13**, 127 (1964).
67. Salem L., *Mol. Phys.*, **3**, 441 (1960); см. также Mavroyannis C., Stephen M. J., *Mol. Phys.*, **5**, 629 (1962).
68. Kyle H. L., Merzbacher E., *Proc. Phys. Soc. Lond.*, **75**, 164 (1960).
69. London F., *J. Phys. Chem.*, **46**, 305 (1942); см. также Hirschfelder J. O., Curtiss C. F., Bird R. B., [3], p. 969—970.
70. Axilrod B. M., Teller E., *J. Chem. Phys.*, **11**, 299 (1943).
71. Midzuno Y., Kihara T., *J. Phys. Soc. Japan*, **11**, 1045 (1956); Kihara T., *Adv. Chem. Phys.*, **1**, 267 (1958); см. также McLachlan A. D., *Mol. Phys.*, **6**, 423 (1963).
72. Sinanoğlu O., Pitzer K. S., *J. Chem. Phys.*, **32**, 1279 (1960); Kestner N. E., Sinanoğlu O., *ibid.*, **38**, 1730 (1963).
73. McGinnies R. T., Jansen L., *Phys. Rev.*, **101**, 1301 (1956); **104**, 961 (1956); Jansen L., *ibid.*, **125**, 1798 (1962).
74. Brooks F. C., *Phys. Rev.*, **86**, 92 (1952).
75. Jansen L., *Phys. Rev.*, **110**, 661 (1958).
76. Dalgarno A., Lewis J. T., *Proc. Phys. Soc. Lond.*, **A69**, 57 (1956).
77. Cusachs L. C., *Phys. Rev.*, **125**, 561 (1962).
78. Zener C., *Phys. Rev.*, **37**, 556 (1931).
79. Buckingham R. A., *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 543 (1958).
79a. Buckingham R. A., Physical Chemistry in Aerodynamics and Space Flight, Pergamon, New York, 1961, p. 205—216; см. также последующие работы Букингема (R. A. Buckingham), Бингела (W. A. Bingel) и Брауна (W. Byers Brown).
80. Woolley H. W., *J. Chem. Phys.*, **32**, 405 (1960).
81. Amdur I., Mason E. A., Harkness A. L., *J. Chem. Phys.*, **22**, 1071 (1954); Amdur I., Mason E. A., *ibid.*, **25**, 632 (1956); Камнев А. Б., Леонас В. Б., *ДАН СССР*, **165**, 1273 (1965).
82. Mason E. A., Hirschfelder J. O., *J. Chem. Phys.*, **26**, 173, 756 (1957).
83. Mason E. A., Vanderslice J. T., *J. Chem. Phys.*, **28**, 432 (1958); Weber G. G., *ibid.*, **40**, 1762 (1964); Olander D. R., *ibid.*, **43**, 779 (1965).
84. Abrahamson A. A., Hatcher R. D., Vineyard G. H., *Phys. Rev.*, **121**, 159 (1961); Abrahamson A. A., *ibid.*, **130**, 693 (1963); 133, A990 (1964).
84a. Gáspár R., *Acta Phys. Hungarica*, **11**, 71 (1960); **16**, 187 (1963).
85. Jefimensko O., *J. Chem. Phys.*, **37**, 2125 (1962); **42**, 205 (1965).

86. Stockmayer W. H., in "States of Matter", ed. H. S. Taylor and S. Glasstone, Van Nostrand, Princeton, 1951, p. 308—309.
86a. Rosen P., *J. Chem. Phys.*, **21**, 1007 (1953); Shostak A., *ibid.*, **23**, 1808 (1955).
87. Jansen L., *Phys. Rev.*, **125**, 1798 (1962); **135**, A1292 (1964); Jansen L., Zimmering S., *Phys. Letters*, **4**, 91, 95 (1963).
87a. Sherwood A. E., De Rocco A. G., Mason E. A., *J. Chem. Phys.*, **44**, 2984 (1966).
88. Eyring H., *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3191 (1932); см. также Coulson C. A., Valence, University Press, Oxford, 1952, p. 166—171; русский перевод второго издания: Коулсон Ч., Валентность, изд-во «Мир», 1965.
88a. Salem L., *Proc. Roy. Soc.*, **A264**, 379 (1961); однако см. Roberts C. S., *Phys. Rev.*, **131**, 203 (1963); Krauss M., Mies F. H., *J. Chem. Phys.*, **42**, 2703 (1965).
89. de Boer J., *Physica*, **9**, 363 (1942); Balescu R., *Physica*, **22**, 224 (1956).
90. Margenau H., *Phys. Rev.*, **56**, 1000 (1939).
91. Haugh E. F., Hirschfelder J. O., *J. Chem. Phys.*, **23**, 1778 (1955).
92. Kim D. Y., *Z. Phys.*, **166**, 359 (1962).
93. Dalgarno A., Lynn N., *Proc. Phys. Soc. Lond.*, **A69**, 821 (1956); Lynn N., *Proc. Phys. Soc. Lond.*, **72**, 201 (1958).
94. Hirschfelder J. O., Linnett J. W., *J. Chem. Phys.*, **18**, 130 (1950).
95. Moore N., *J. Chem. Phys.*, **33**, 471 (1960).
96. Stockmayer W. H., [86], p. 291—309; Hirschfelder J. O., Curtiss C. F., Bird R. B., [3], Chap. 13.
97. Bird R. B., Brock J. R., *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **5**, 436 (1959).
97a. Hildebrand J. H., *J. Chim. Phys.*, **6**, 53 (1964).
98. Coulson C. A., *Nature*, **195**, 744 (1962); Dalgarno A., *Rev. Mod. Phys.*, **35**, 611 (1963).
99. General Discussion on Intermolecular Forces, *Disc. Faraday Soc.*, **40** (1965).
100. Hirschfelder J. O., Ed., Intermolecular Forces, Interscience, New York, 1967.
101. Epstein L. F., Hibbert C. J., *J. Chem. Phys.*, **20**, 752 (1952).
102. Stockmayer W. H., Beattie J. A., *J. Chem. Phys.*, **10**, 476 (1942); Hirschfelder J. O., Bird R. B., Spotz E. L., *Trans. ASME*, **71**, 921 (1949).
103. Saxena S. C., Joshi K. M., *Indian J. Phys.*, **36**, 422 (1962).
104. Sherwood A. E., Prausnitz J. M., *J. Chem. Phys.*, **41**, 429 (1964).
105. Sze M. M.-N., Hsu H. W., *J. Chem. Eng. Data*, **11**, 77 (1966).
106. Michels H. H., *Phys. Fluids*, **9**, 1352 (1966).
107. Haberlandt R., *Phys. Letters*, **8**, 172 (1964); **14**, 197 (1965).
108. Chen R., Henderson D., Davison S. G., *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.*, **54**, 1514 (1965).
109. Sinanoğlu O., Pitzer K. S., *J. Chem. Phys.*, **31**, 960 (1959).
110. Bergeon R., *C. R.*, **234**, 1039 (1952).
110a. Rowlinson J. S., Sumner F. H., Sutton J. R., *Trans. Faraday Soc.*, **50**, 1 (1954).
110б. Epstein L. F., Hibbert C. J., Powers M. D., Roe G. M., *J. Chem. Phys.*, **22**, 464 (1954).
111. Bird R. B., Spotz E. L., Hirschfelder J. O., *J. Chem. Phys.*, **18**, 1395 (1950); см. также Hirschfelder J. O., Curtiss C. F., Bird R. B., [3], p. 1116—1118.
112. Sherwood A. E., Prausnitz J. M., *J. Chem. Phys.*, **41**, 413 (1964).
113. Hamann S. D., Lambert J. A., *Austral. J. Chem.*, **7**, 1 (1954).
113a. Dymond J. H., Rigby M., Smith E. B., *Phys. Fluids*, **9**, 1222 (1966).

114. Kim S., Henderson D., *Proc. Nat. Acad. Sci., Wash.*, **55**, 705 (1966).
115. Rowlinson J. S., *Mol. Phys.*, **6**, 75 (1963).
116. Larsen S. Y., *Phys. Rev.*, **130**, 1426 (1963); Blatt J. M., Lyness J. N., Larsen S. Y., *ibid.*, **131**, 2131 (1963).
117. Koba S., Kaneko S., Kihara T., *J. Phys. Soc. Japan*, **11**, 1050 (1956); Kihara T., *Adv. Chem. Phys.*, **1**, 267 (1958).
117a. Graben H. W., Present R. D., *Phys. Rev. Letters*, **9**, 247 (1962).
118. Graben H. W., Present R. D., McCulloch R. D., *Phys. Rev.*, **144**, 140 (1966).
119. Rowlinson J. S., *Mol. Phys.*, **6**, 429 (1963).
120. Rice W. E., Hirschfelder J. O., *J. Chem. Phys.*, **22**, 187 (1954); см. также Hirschfelder J. O., Curtiss C. F., Bird R. B., [3], p. 1162—1163.
120a. Mason E. A., Rice W. E., *J. Chem. Phys.*, **22**, 843 (1954).
121. Bergeon R., Ceschino F., Hennebutte L., Vodar B., *C. R.*, **240**, 120 (1955).
121a. Bergeon R., *J. Res. CNRS*, **9**, 171 (1958).
122. Buckingham R. A., Corner J., *Proc. Roy. Soc.*, **A189**, 118 (1947); см. также Hirschfelder J. O., Curtiss C. F., Bird R. B., [3], p. 1158—1161.
123. Corner J., *Trans. Faraday Soc.*, **44**, 914 (1948).
123a. Barua A. K., *J. Chem. Phys.*, **31**, 957 (1959).
124. Carrá S., Konowalow D. D., *Nuovo Cimento*, **34**, 205 (1964).
125. Mason E. A., Schamp H. W., Jr., *Ann. Phys., N. Y.*, **4**, 233 (1958).
126. Woolley H. W., The Calculation of Thermodynamic Properties of Gases at High Temperatures, Technical Documentary Report № AFSWC-TDR-62-21, 1962.
127. Morse P. M., *Phys. Rev.*, **34**, 57 (1929).
128. Konowalow D. D., Taylor M. H., Hirschfelder J. O., *Phys. Fluids*, **4**, 622 (1961).
129. Konowalow D. D., Hirschfelder J. O., *Phys. Fluids*, **4**, 629 (1961); Saxena S. C., Gambhir R. S., *Mol. Phys.*, **6**, 577 (1963).
129a. Konowalow D. D., Carrá S., *Phys. Fluids*, 8, 1585 (1965); Konowalow D. D., *Phys. Fluids*, **9**, 23 (1966).
130. Rydberg R., *Z. Phys.*, **73**, 376 (1931).
131. Sinanoglu O., Vardya M. S., Mortensen E. M., Johnson W. C., Jr., *Phys. Fluids*, **5**, 665 (1962).
132. Munn R. J., *J. Chem. Phys.*, **40**, 1439 (1964).
133. Dymond J. H., Rigby M., Smith E. B., *J. Chem. Phys.*, **42**, 2801 (1965).
134. Guggenheim E. A., McGlashan M. L., *Proc. Roy. Soc.*, **A255**, 456 (1960); *Mol. Phys.*, **3**, 563 (1960); Kingston A. E., *J. Chem. Phys.*, **42**, 719 (1965).
135. Keesom W. H., *Phys. Z.*, **22**, 129 (1921).
135a. Keesom W. H., *Comm. Phys. Lab. Leiden, Suppl.* № 39a (1915).
136. Falkenhagen H., *Phys. Z.*, **23**, 87 (1922).
137. Muckenfuss C., Curtiss C. F., Bird R. B., *J. Chem. Phys.*, **23**, 1542 (1955).
138. Stockmayer W. H., *J. Chem. Phys.*, **9**, 398 (1941).
139. Blanks R. F., Prausnitz J. M., *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, 8, 86 (1962).
140. Lawley K. P., Smith E. B., *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 301 (1963).
140a. Dymond J. H., Smith E. B., *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 1378 (1964).
140б. Spurling T. H., Mason E. A., *J. Chem. Phys.*, **46**, 404 (1967).
141. Hirschfelder J. O., McClure F. T., Weeks I. F., *J. Chem. Phys.*, **10**, 201 (1942).

141a. Rowlinson J. S., *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 974 (1949); см. также Hirschfelder J. O., Curtiss C. F., Bird R. B., [3], p. 1147—1153.
141б. Barker J. A., Smith F., *Austral. J. Chem.*, **13**, 171 (1960).
141в. Douslin D. E., Waddington G., *J. Chem. Phys.*, **23**, 2453 (1955).
142. Rowlinson J. S., *J. Chem. Phys.*, **19**, 827 (1951); см. также Hirschfelder J. O., Curtiss C. F., Bird R. B., [3], p. 220—222, 1154.
142a. Rowlinson J. S., *Trans. Faraday Soc.*, **47**, 120 (1951); см. также Hirschfelder J. O., Curtiss C. F., Bird R. B., [3], p. 225—227.
143. Pople J. A., *Proc. Roy. Soc.*, **A221**, 498, 508 (1954).
144. Saxena S. C., Joshi K. M., *Phys. Fluids*, **5**, 1217 (1962).
144a. Saxena S. C., Joshi K. M., Ramaswamy S., *Indian J. Pure and Appl. Phys.*, **1**, 420 (1963).
145. Kielich S., *Acta Phys. Polonica*, **24**, 389 (1963); **25**, 39 (1964); **27**, 457 (1965); *Physica*, **31**, 444 (1965).
146. Kihara T., Midzuno Y., Kaneko S., *J. Phys. Soc. Japan*, **11**, 362 (1956).
147. Orcutt R. H., *J. Chem. Phys.*, **39**, 605 (1963).
148. Monchick L., Mason E. A., *J. Chem. Phys.*, **35**, 1676 (1961).
148a. Smith F. J., Munn R. J., Mason E. A., *J. Chem. Phys.*, **46**, 317 (1967).
149. Roberts C. S., *Phys. Rev.*, **131**, 203 (1963).
150. Spurling T. H., Mason E. A., *J. Chem. Phys.*, **46**, 322 (1967).
151. Alder B. J., Pople J. A., *J. Chem. Phys.*, **26**, 325 (1957).
151a. McQuarrie D. A., Levine H. B., *Physica*, **31**, 749 (1965); *J. Chem. Phys.*, **44**, 3500 (1966).
152. Corner J., *Proc. Roy. Soc.*, **A192**, 275 (1948).
153. Balescu R., *Physica*, **22**, 224 (1956).
154. De Rocco A. G., Hoover W. G., *J. Chem. Phys.*, **36**, 916 (1962).
154a. De Rocco A. G., *J. Phys. Chem.*, **65**, 777 (1961).
155. McKinley M. D., Reed T. M., III, *J. Chem. Phys.*, **42**, 3891 (1965).
156. Storvick T. S., Spurling T. H., De Rocco A. G., *J. Chem. Phys.*, **46**, 1498 (1967).
157. De Rocco A. G., Spurling T. H., Storvick T. S., *J. Chem. Phys.*, **46**, 599 (1967).
158. Bottomley G. A., Spurling T. H., *Austral. J. Chem.*, **19**, 1331 (1966).
159. Kihara T., *Adv. Chem. Phys.*, **5**, 147 (1963).
160. Connolly J. F., Kandalic G. A., *Phys. Fluids*, **3**, 463 (1960).
160a. Douslin D. R., Moore R. T., Waddington G., *J. Phys. Chem.*, **63**, 1959 (1959).
161. Pitzer K. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3427 (1955).
161a. Danon F., Pitzer K. S., *J. Chem. Phys.*, **36**, 425 (1962).
162. O'Connell J. P., Prausnitz J. M., Advances in Thermophysical Properties at Extreme Temperatures and Pressures, ASME, New York, 1965, p. 19; Suh K. W., Storvick T. S., *J. Phys. Chem.*, **71**, 1450 (1967).
163. Weir R. D., *Mol. Phys.*, **11**, 97 (1966).
164. Myers A. L., Prausnitz J. M., *Physica*, **28**, 303 (1962).
165. Spurling T. H., De Rocco A. G., *Phys. Fluids*, **10**, 231 (1967).
166. Kihara T., Taylor M. H., Hirschfelder J. O., *Phys. Fluids*, **3**, 715 (1960).
166a. Monchick L., *Phys. Fluids*, **2**, 695 (1959).
167. Holleran E. M., Hulburt H. M., *J. Chem. Phys.*, **19**, 232 (1951); см. также Hirschfelder J. O., Curtiss C. F., Bird R. B., [3], p. 1156.

18 Заказ № 42

167a. Brush S. G., Lawrence J. D., Univ. of California Lawrence Radiation Laboratory Report UCRL-7376, June 1963. Материалы предоставлены Office of Technical Services, U. S. Department of Commerce, Washington, D. C.
168. Hassé H. R., *Phil. Mag.*, **1**, 139 (1926); Hassé H. R., Cook W. R., *Phil. Mag.*, 3, 977 (1927).
168a. Kotani M., *Proc. Phys.-Math. Soc. Japan*, **24**, 76 (1942); см. также Hirschfelder J. O., Curtiss C. F., Bird R. B., [3], p. 1157.
169. Hassé H. R., Cook W. R., *Proc. Roy. Soc.*, **A125**, 196 (1929); *Phil. Mag.*, **12**, 554 (1931).
170. Itean E. C., Glueck A. R., Svehla R. A., NASA Technical Note D-481, January 1961.
171. Smith F. J., Munn R. J., *J. Chem. Phys.*, **41**, 3560 (1964).
172. Imam-Rahajoe S., Curtiss C. F., Bernstein R. B., *J. Chem. Phys.*, **42**, 530 (1965); Munn R. J., Smith F. J., Mason E. A., Monchick L., *ibid.*, **42**, 537 (1965).
173. Smith F. J., Mason E. A., Munn R. J., *J. Chem. Phys.*, **42**, 1334 (1965).
174. Mason E. A., *J. Chem. Phys.*, **22**, 169 (1954); см. также Hirschfelder J. O., Curtiss C. F., Bird R. B., [3], p. 1164—1178.
175. Lovell S. E., Hirschfelder J. O., Univ. of Wisconsin Theoretical Chemistry Reports WIS-AF-19, December 1961, and WIS-AF-21, June 1962.
175a. Самойлов Е. В., Цителаури Н. Н., *Техника высоких температур*, **2**, 565 (1964).
176. McCoubrey J. C., Singh N. M., *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1826 (1959).
177. De Rocco A. G., Storvick T. S., Spurling T. H., *J. Chem. Phys.*, **48**, 997 (1968).
178. Barker J. A., Fock W., Smith F., *Phys. Fluids*, **7**, 897 (1964).
179. Hirschfelder J. O., Curtiss C. F., Bird R. B., [3], p. 166—168.
180. Stockmayer W. H., Beattie J. A., *J. Chem. Phys.*, **10**, 476 (1942).
181. Keesom W. H., *Comm. Phys. Lab. Leiden*, Suppl. № 25 (1912).
182. Buckingham R. A., *Proc. Roy. Soc.*, **A168**, 264 (1938).
183. Deming W. E., Statistical Adjustment of Data, Wiley, New York, 1943.
183a. Whalley E., Schneider W. G., *J. Chem. Phys.*, **23**, 1644 (1955).
183б. Schamp H. W., Jr., Mason E. A., Richardson A. C. B., Altman A., *Phys. Fluids*, **1**, 329 (1958); Schamp H. W., Jr., Mason E. A., Su K., *ibid.*, **5**, 769 (1962).
184. Mason E. A., Rice W. E., *J. Chem. Phys.*, **22**, 522 (1954).
185. Munn R. J., Smith F. J., *J. Chem. Phys.*, **43**, 3998 (1965).
186. Klein M., *J. Res. Nat. Bur. Stand. (U. S.)*, **A70**, 259 (1966).
187. Tee L. S., Gotoh S., Stewart W. E., *Ind. Eng. Chem., Fundamentals*, **5**, 356, 363 (1966).
188. Pauly H., Toennies J. P., *Adv. Atom. Mol. Phys.*, **1**, 201 (1965).
189. Ross J., Ed., Molecular Beams, Interscience, New York, 1966.
190. Kihara T., Koba S., *J. Phys. Soc. Japan*, **9**, 688 (1954).
190a. Kihara T., *Rev. Mod. Phys.*, **27**, 412 (1955).
190б. Hirschfelder J. O., Curtiss C. F., Bird R. B., [3], p. 159—161.
191. Amdur I., Mason E. A., *Phys. Fluids*, **1**, 370 (1958).
192. Orentlicher M., Prausnitz J. M., *Canad. J. Chem.*, **45**, 373 (1967).
193. Hyland R. W., Mason E. A., *J. Res. Nat. Bur. Stand. (U. S.)*, **A71**, 219 (1967).
194. Rigby M., Smith E. B., *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 2469 (1963).
195. Srivastava B. N., Madan M. P., *Proc. Phys. Soc. Lond.*, **A66**, 278 (1953); Reed T. M., III, *J. Phys. Chem.*, **59**, 425 (1955); Hudson G. H., McCoubrey J. C., *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 761 (1960); Munn R. J., *ibid.*, **57**, 187 (1961).
196. Fender B. E. F., Halsey G. D., Jr., *J. Chem. Phys.*, **36**, 1881 (1962).

197. Mason E. A., Islam M., Weissman S., *Phys. Fluids*, **7**, 1011 (1964).
198. Barker J. A., *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **14**, 229 (1963).
198a. Wilson J. N., *J. Chem. Phys.*, **43**, 2564 (1965).
199. Mason E. A., *J. Chem. Phys.*, **23**, 49 (1955).
199a. Srivastava B. N., Srivastava K. P., *J. Chem. Phys.*, **28**, 543 (1958).
200. Mason E. A., Munn R. J., Smith F. J., *Disc. Faraday Soc.*, **40**, 27 (1965).
201. Rowlinson J. S., Richardson M. J., *Adv. Chem. Phys.*, **2**, 85 (1959); Rowlinson J. S., *Ann. Rep. Progr. Chem.*, **56**, 22 (1960).
202. Munn R. J., *J. Chem. Phys.*, **42**, 3032 (1965); Rowlinson J. S., *Disc. Faraday Soc.*, **40**, 19 (1965); Mason E. A., Munn R. J., Smith F. J., *Disc. Faraday Soc.*, **40**, 27 (1965).
203. Stogryn D. E., *J. Chem. Phys.*, **48**, 4474 (1968).

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

ОГЛАВЛЕНИЕ